

**Zur Kinetik der durch Kobalt-III-Acetat katalysierten
Autoxidation von Toluol in Essigsäure**

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Michael Czytko
aus Bremen

Bochum 1979

**Zur Kinetik der durch Kobalt-III-Acetat katalysierten
Autoxidation von Toluol in Essigsäure**

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Michael Czytko
aus Bremen

Bochum 1979



Eingereicht am : 31.8.1979
Mündliche Prüfung am : 26.10.1979
Referent : Prof. Dr. M. Baerns
Koreferent : Prof. Dr. G. Bergmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1976 bis August 1979 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns bin ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und für die wohlwollende Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. G. Bub danke ich für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung sowie für viele hilfreiche Diskussionen und die Betreuung während dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die unter AZ BU 393/1 gewährte finanzielle Unterstützung.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546404_0003

ZUSAMMENFASSUNG

1. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der durch Kobalt-III-Acetat katalysierten Autoxidation von Toluol in Essigsäure untersucht. Dabei interessierte besonders, wie die Konzentrationen von Sauerstoff, Kobaltionen, Benzaldehyd und Wasser den Reaktionsverlauf beeinflussen. Zur Auswertung der kinetischen Messungen wurde ein von Bard entwickeltes Parameterschätzprogramm benutzt, mit dessen Hilfe sich die Konstanten eines komplexen Reaktionsschemas ermitteln lassen.
2. Der zur Durchführung der Messungen gebaute Reaktor bestand aus einem senkrecht stehenden thermostatisierbaren Glasrohr mit Rührer und Strömungsbrechern, bei dem ein Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch durch die Reaktionslösung geleitet werden konnte. Das Glasrohr hatte ein Durchmesser von 4 cm und eine Länge von 25 cm, die Rührerdrehzahl betrug 670 rpm.
3. Um zu berücksichtigen, inwieweit die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Transportgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch die Phasengrenze beeinflusst waren, wurde in Vorversuchen die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Reaktionsmischung und das Produkt von spezifischer Austauschfläche und Stoffübergangszahl im Reaktor bestimmt. Ferner wurde die Kinetik der Reaktion von Kobalt-III-Acetat mit Essigsäure untersucht, um den Anteil dieser Reaktion am Kobalt-III-Verbrauch berücksichtigen zu können.
4. Die Oxidation des Toluols wurde bei einer Reaktionstemperatur von 87 °C untersucht, wobei der Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase zwischen 0 und 0,6 bar,

die Toluolkonzentration zwischen 0,3 und 1,2 mol/l, die Co^{3+} -Konzentration zwischen 0,03 und 0,2 mol/l, die Benzaldehydkonzentration zwischen 0,003 und 0,03 mol/l und die Wasserkonzentration zwischen 0,05 und 3 mol/l variiert wurde. Kobalt wurde durch jodometrische Titration, Toluol, Benzaldehyd, Benzylacetat und Benzoesäure wurden gaschromatographisch und hochdruckflüssigchromatographisch bestimmt.

5. Die Untersuchungen des Reaktionsverlaufs ergaben, daß bei Abwesenheit von Sauerstoff das Toluol mit Co^{3+} hauptsächlich zu Benzylacetat reagiert, während Benzaldehyd und Benzoesäure nur als Nebenprodukte gebildet werden und in der Reaktionslösung vorhandenes Wasser keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase geht die Benzylacetatbildung zurück und die Bildung von Benzoesäure und Benzaldehyd nimmt zu. Bei 0,6 bar Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase wird Benzylacetat nur noch in Spuren gebildet und die Bildungsgeschwindigkeit der Benzoesäure durchläuft in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration ein Maximum. Einige Zeit nach Beginn der Reaktion, nach Ablauf einer Induktionsperiode, stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem die Verhältnisse $[\text{PhCHO}]/[\text{PhCH}_3]$ und $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$ konstant sind und die Reaktionsgeschwindigkeit ihren maximalen Wert erreicht.
6. In der Auswertung wurden die kinetischen Parameter eines Reaktionsschemas bestimmt, das den Reaktionsverlauf in Abwesenheit von Sauerstoff und den Reaktionsverlauf bei hohem Sauerstoffpartialdruck mit einer Standardabweichung von etwa 15 % zwischen Modell und Meßwerten beschreibt. Bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen sind die Abweichungen zwischen Modell und Meßwerten wesentlich größer.

Bei dem vorgeschlagenen Reaktionsschema (vgl. Abb. 12, Seite 41) handelt es sich um eine radikalische Kettenreaktion, die sich von den in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen im wesentlichen dadurch unterscheidet, daß als Kettenabbruchreaktionen keine Rekombinationsreaktionen zwischen Radikalen postuliert werden, sondern nur Abbruchreaktionen zwischen Radikalen und Co^{3+} -Ionen. Weiterhin wird der Einfluß des Wassers auf den Reaktionsverlauf im Reaktionsschema berücksichtigt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1. Reaktion zwischen Toluol und Kobalt-III-Ace- tat bei Abwesenheit von Sauerstoff	3
2.2. Kobalt-katalysierte Oxidation von Toluol mit Sauerstoff	5
3. Meßmethode und Auswerteverfahren	11
3.1. Meßmethode	11
3.2. Auswerteverfahren	11
4. Meßapparatur und Versuchsdurchführung	16
4.1. Meßanordnung	16
4.2. Verwendete Materialien	19
4.3. Analytik	20
4.4. Versuchsdurchführung	26
4.5. Fehlerbetrachtung	27
5. Voruntersuchungen	29
5.1. Löslichkeit des Sauerstoffs im Reaktions- gemisch	29
5.2. Gas/Flüssig-Stofftransport im Reaktor	32
5.3. Dampfdruck der Reaktionsmischung	35
5.4. Reaktion zwischen Kobalt-III-Ionen und Essigsäure	36
5.5 Sättigungslöslichkeit des Kobalt-II-Acetats	38
6. Meßergebnisse und Auswertung	40
6.1. Das Reaktionsschema	40

6.1.1. Qualitative Erläuterung des Reaktions-	40
schemas	
6.1.2. Quantitative Formulierung des Reak-	43
tionsschemas	
6.2. Messungen ohne Sauerstoff	51
6.2.1. Reaktionsverlauf	51
6.2.2. Quantitative Auswertung	57
6.3. Messungen mit Sauerstoff	62
6.3.1. Reaktionsverlauf	62
6.3.2. Quantitative Auswertung	69
7. Diskussion	74
7.1. Reaktionen ohne Sauerstoff	74
7.2. Reaktionen mit Sauerstoff	77
8. Symbolverzeichnis	84
9. Literaturverzeichnis	85
10. Anhang	87
10.1. Meßergebnisse	87
10.2. Programmdokumentation	101
10.2.1. Hauptprogramm	101
10.2.2. Subroutine FUN für die Messungen	
ohne Sauerstoff	104
10.2.3. Subroutine FUN für die Messungen	
mit Sauerstoff	107
10.3. Ausdruck der Rechenergebnisse	112
10.3.1. Ausdruck des Parameterschätzprogramms	
bei der Auswertung der Messungen ohne	
Sauerstoff	112

10.3.2. Modellvoraussagen für die Messungen mit Sauerstoff	120
10.4. Einfluß des Wassers auf die Reaktions- geschwindigkeit	127
10.5. Anteile der einzelnen Radikalreaktionen im Reaktionsschema	127
10.6. Test auf Modellschwäche	129
10.7. Modelldiskriminierung	132
10.8. Alternative Reaktionsschemata	132

1. Einleitung und Problemstellung

Bei der Flüssigphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen in großtechnischen Verfahren werden Blasensäulenreaktoren benutzt, deren Auslegung heutzutage noch weitgehend empirisch erfolgt. Zwar steht eine Vielzahl von hydrodynamischen Modellen für das Verhalten von Einzelblasen zur Verfügung, jedoch lassen sich mit ihnen die Verhältnisse in Blasensäulenreaktoren besonders bei Ablauf komplexer Autoxidationsreaktionen im Hinblick auf die Beeinflussung der Produktverteilung durch Transportvorgänge nur grob beschreiben.

Die gebräuchlichen Modelle für die Beschreibung des Stofftransports durch die Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit benutzen einfache physikalische Vorstellungen (z.B. Filmmodell). Lindt [1] fand bei der Untersuchung des Verhaltens von Einzelblasen, daß die aufsteigenden Blasen unter gewissen Bedingungen an ihrer Unterseite eine Schleppe mitziehen, wobei sich die Stofftransportvorgänge an der Ober- und der Unterseite der Blasen stark unterscheiden. Wenn die Verteilung der gebildeten Reaktionsprodukte von den Stofftransportvorgängen beeinflußt wird, sind die einfachen Modelle nicht mehr in der Lage, den Reaktionsablauf zu beschreiben. Um das von Lindt vorgeschlagene Modell auf seine praktische Anwendbarkeit hin zu untersuchen, ist es erforderlich, die kinetischen Parameter einer Modellreaktion zu kennen, bei der der Reaktionsablauf von der Konzentration des gelösten Gases abhängt und deren Reaktionsgeschwindigkeit vergleichbar schnell wie die zu untersuchenden Transportvorgänge ist.

Als Modellreaktion bietet sich hierfür die von Co^{3+} -Ionen katalysierte Oxidation von Toluol in Essigsäure an.

Für die Benutzung dieser Reaktion sprechen mehrere Gründe:

a) Sie läuft mit einer vergleichbar großen Geschwindigkeit ab wie die Kohlenwasserstoffoxidationen in großtechnischem Maßstab, so daß in beiden Fällen die gleichen Transportvorgänge in der Umgebung der Gasblasen einen Einfluß auf

den Reaktionsverlauf haben.

b) Die Literaturdaten zeigen, daß die Bildungsgeschwindigkeiten der Hauptprodukte Benzoesäure, Benzaldehyd und Benzylacetat stark von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs abhängen.

c) Die Stoffdaten des Reaktionssystems (Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung) entsprechen eher den Bedingungen der großtechnischen Kohlenwasserstoffoxidationen als die sonst üblicherweise bei den hydrodynamischen Untersuchungen benutzten wäßrigen Lösungen (Meßsysteme O_2/SO_3^{2-} , CO_2/CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^-).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kinetik der Reaktion soweit aufzuklären, daß sie als Modellreaktion zur Untersuchung von Transportvorgängen an der Phasengrenze von Gas/Flüssigkeit-Reaktionssystemen benutzt werden kann. Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die bisher erfolgten Untersuchungen zur Kinetik dieser Reaktion gegeben. In Kapitel 3 wird die in der vorliegenden Arbeit benutzte Meßmethode und das Auswerteverfahren zur Ermittlung der kinetischen Parameter beschrieben, in Kapitel 4 die Meßapparatur und die Versuchsdurchführung. In den in Kapitel 5 beschriebenen Voruntersuchungen wurden die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Reaktionsmischung, das Produkt von spezifischer Austauschfläche und Stoffübergangszahl im Reaktor und die Kinetik der Nebenreaktion zwischen Kobalt-III-Acetat und Essigsäure bestimmt. In den Kapiteln 6 und 7 werden die Meßergebnisse beschrieben und diskutiert.

2. Literaturübersicht

Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen werden vielfach Schwermetallsalze als Katalysatoren eingesetzt. Die durch Kobalt katalysierte Oxidation von Alkylaromaten ist die Grundlage von einigen großtechnischen Verfahren [2,3,4, 5,6] .

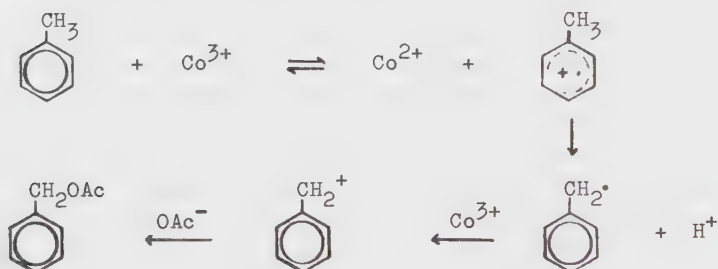
Die durch Kobalt-III-Acetat katalysierte Oxidation von Toluol in Essigsäure ist zur Benutzung als Modellreaktion für die Untersuchung von Transportvorgängen an der Phasengrenze von Gas/Flüssigkeit-Reaktionssystemen geeignet, weil die Produktverteilung von der Konzentration des gasförmigen Reaktanden, des Sauerstoffs, abhängig ist. Bei Abwesenheit von Sauerstoff reagiert das Toluol mit dem Kobalt-III-Acetat. Gebildet werden hauptsächlich Kobalt-II-Acetat und Benzylacetat, in geringeren Mengen Benzaldehyd und Benzoesäure sowie in Spuren noch Benzylalkohol, Benzylidimere und andere Produkte. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen werden als Hauptprodukte der Reaktion Benzoesäure und Benzaldehyd gebildet, während Benzylacetat und Benzylalkohol nur in Spuren gebildet werden.

Im folgenden wird hauptsächlich auf Literaturergebnisse eingegangen, die die Kinetik und Produktverteilung der Reaktion von Toluol und Kobalt-III-Acetat mit und ohne Sauerstoff behandeln.

2.1. Reaktion zwischen Toluol und Kobalt-III-Acetat bei Abwesenheit von Sauerstoff

Produktverteilung und Mechanismus dieser Reaktion wurden von Heiba et al. [7] im Temperaturbereich von 37 °C bis 110 °C untersucht, wobei Kobalt-III gegenüber Toluol in fünffachem Überschuß vorlag. Als Hauptprodukte erhielt er Benzylacetat und Benzaldehyd, als Nebenprodukte Benzyliden-Diacetat, Methylbenzylacetat, Xylole und Benzylidimere.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Toluol-derivate wurden verglichen und in einem Hammett-Plot aufgetragen. Eine gute Korrelation mit δ^+ ergab für ρ einen Wert von -2,4. Aus diesem niedrigen Wert schloß Heiba, daß es sich nicht um eine Reaktion freier Radikale handeln könne, sondern daß der Benzolkern im Übergangszustand eine beträchtliche positive Ladung tragen müsse. Folgender Mechanismus wurde formuliert:

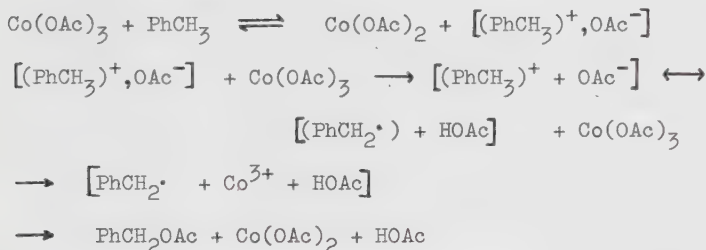


Sakota et al. [8] maßen die Verbrauchsgeschwindigkeit von Kobalt-III bei der Reaktion mit Toluol und Toluolderivaten bei 40 °C in 95 %iger Essigsäure. Sie fanden, daß Co^{3+} nach

$$-\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = k \cdot [\text{PhCH}_3] \cdot [\text{Co}^{3+}]^2 \cdot [\text{Co}^{2+}]^{-1}$$

abreagiert. Geringe Unterschiede zwischen den Meßdaten und dem nach dieser Gleichung berechneten Reaktionsverlauf führten die Autoren auf ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht des Co^{3+} zurück. Die Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Toluolderivate wurden in einem Hammett-Plot gegen δ^+ aufgetragen und ergaben für ρ einen Wert von -0,7. Für Toluol, Äthylbenzol, Cumol, Diphenylmethan und Triphenylmethan wurde dieselbe scheinbare Aktivierungsenergie von 23,5 kcal/mol gemessen. Das Ersetzen von H-Atomen in der Seitenkette des Toluols führte nicht zu einer Veränderung der scheinbaren Aktivierungsenergie, während die Geschwindigkeitskonstanten umso kleiner wurden, je mehr H-Atome ersetzt wurden.

Sakota erklärte dies dadurch, daß ein Elektron-Transfer-Prozeß und nicht die Spaltung einer C-H-Bindung geschwindigkeitsbestimmend sei. Er formulierte folgenden Reaktionsmechanismus:



Sapunov und Abdemur [11] verfolgten die Co^{3+} -Abnahme der Reaktion bei 60 °C. Sie formulierten ebenso wie Heiba [7] einen Reaktionsverlauf, der über ein Radikalkation als Zwischenstufe verläuft. Die Untersuchungen von Hendriks et al. [14] sind zusammen mit ihren Untersuchungen zur Oxidation mit Sauerstoff in Kapitel 2.2. beschrieben.

2.2. Kobalt-katalysierte Oxidation von Toluol mit Sauerstoff

Die Kinetik und der Mechanismus der Oxidation von Toluol in Essigsäure bei Katalyse durch Kobalt-III-Acetat sind von mehreren Autorengruppen untersucht worden. Allen Autoren ist gemeinsam, daß sie die O_2 -Partialdrucke von 0,14 bis 0,6 bar und die Co^{3+} -Konzentration von 0,05 bis 0,2 mol/l variierten, aber keine Untersuchungen bei so niedrigem Sauerstoffdruck durchführten, daß die Reaktion zwischen Toluol und Co^{3+} , die zur Benzylacetatbildung führt, einen nennenswerten Beitrag liefert.

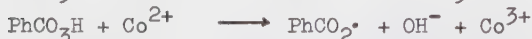
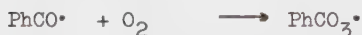
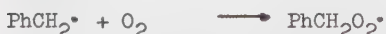
Morimoto und Ogata [9,10] untersuchten den Reaktionsverlauf bei einer Temperatur von 90 °C, wobei sie den O_2 -Verbrauch in Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck, der

Co^{3+} -Konzentration und der Toluolkonzentration maßen. Sie fanden, daß das Benzaldehyd die Rolle eines kritischen Kooxidators spielt. Der Reaktionsverlauf war gekennzeichnet durch eine Induktionsperiode, in der eine stationäre Benzaldehydkonzentration aufgebaut wurde. Nach Beendigung der Induktionsperiode waren die Verhältnisse $[\text{PhCHO}]/[\text{PhCH}_3]$ und $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$ konstant und die Reaktionsgeschwindigkeit am größten. Für einen O_2 -Partialdruck kleiner als 0,36 bar beobachteten sie eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom O_2 -Partialdruck, über 0,36 bar war die Reaktionsgeschwindigkeit vom O_2 -Partialdruck unabhängig. Morimoto und Ogata formulierten den folgenden Reaktionsmechanismus:

Kettenstart



Kette



Kettenabbruch



Für den stationären Zustand leiteten sie unter der Annahme, daß die Perbenzoesäure schnell genug zerfällt, um nur in einer geringen Konzentration im Reaktionsgemisch vorhanden zu sein, für die O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit den folgenden

Ausdruck ab

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k \cdot [PhCH_3] \cdot [Co^{3+}] \quad ,$$

der die gemessenen Reaktionsverläufe beschreibt. Die Untersuchung des Einflusses von Substituenten am Benzolkern ergab eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von σ^+ mit $\rho = -2,66$.

Scott und Chester [12] fanden, daß sich der Reaktionsverlauf durch die Gleichung

$$-\frac{d[PhCH_3]}{dt} = k_1 \cdot \frac{[Co^{3+}]^{1/2}}{[Co^{2+}]} \cdot [PhCH_3] + k_2 \cdot [Co^{3+}]^2 \cdot [PhCH_3]$$

beschreiben läßt. Sie nahmen an, daß Kobalt-III-Acetat in einem Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem Kobalt-III vorliegt und beide Formen in verschiedenem Maße zur Reaktion beitragen. Im Gegensatz zu Morimoto beobachteten sie keine Induktionsperiode. Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung beeinflusste die Reaktionsgeschwindigkeit nicht.

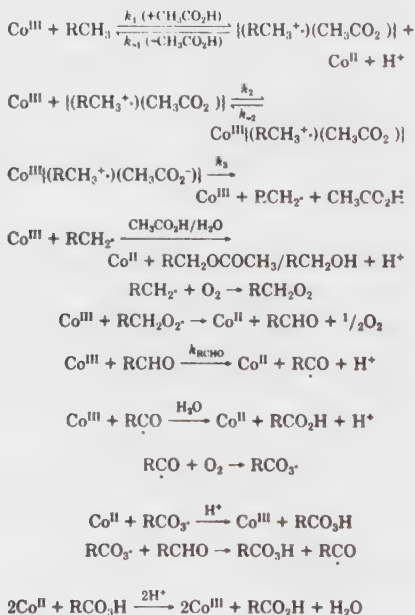
Kamiya und Kashima [13] untersuchten die Reaktion bei 60 °C und beobachteten, daß sich die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten durch

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k \cdot [PhCH_3] \cdot \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]}$$

beschreiben ließen. Als Reaktionsprodukte erhielten sie Benzoesäure und Benzaldehyd sowie Spuren von Benzylalkohol und Benzylacetat. Die Zugabe von Wasser, Benzol oder Chlorbenzol zur Reaktionsmischung beeinflusste die Reaktionsgeschwindigkeit stark.

Hendriks et al. [14] untersuchten Kinetik und Reaktionsprodukte der Oxidation von Toluolderivaten bei 93 °C und 2,5 mol/l Wasser im Reaktionssystem. Bei der Reaktion von Toluolderivaten mit Co^{3+} in Abwesenheit von Sauerstoff fanden sie als Hauptprodukt das entsprechende Benzylacetat

und Benzaldehyd und als Nebenprodukte Benzoesäure, Benzylalkohol und 1,2-Diphenyläthan. Bei der kobalt-katalysierten Oxidation mit Sauerstoff entstanden in der Hauptsache Benzoesäure und Benzaldehyd, in Spuren Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat und 1,2-Diphenyläthan. Der folgende Reaktionsmechanismus wurde formuliert:



Sie beobachteten, daß nach Umsetzung von 2 - 10 % des Toluols ein stationärer Zustand sich einstellte, bei dem die Verhältnisse $[\text{PhCHO}]/[\text{PhCH}_2]$ und $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$ konstant waren. Bei Reaktion zwischen Toluolderivaten und Co^{3+} in Abwesenheit von O_2 ließen sich aus den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten die Konstanten k_1 (s.o.) bestimmen. Für verschiedene Toluolderivate ergab sich eine lineare Abhängigkeit zwischen $\ln k_1$ und σ^+ mit $\rho = -1,9$.

Für den stationären Zustand bei der Oxidation mit O_2 und für die Reaktion zwischen Toluol und Co^{3+} bei Abwesenheit von O_2 ergab sich für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{d[PhCH_3]}{dt} = \underbrace{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_{-1} \cdot k_{-2}}}_{k_{RCH_3}} \cdot [PhCH_3] \cdot \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]},$$

wobei k_{RCH_3} bei Reaktionsführung mit und ohne Sauerstoff annähernd den gleichen Wert hat. Hieraus schlossen Hendriks et al., daß in beiden Fällen die ersten drei Schritte des Reaktionsschemas geschwindigkeitsbestimmend sind und die Unterschiede in der Produktverteilung auf die nachfolgenden Schritte zurückzuführen sind, die keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Bei dem formulierten Mechanismus handelt es sich nicht um eine radikalische Kettenreaktion.

In der gleichen Weise wie die Toluolderivate untersuchten Hendriks et al. [15] die Oxidation von Benzaldehydderivaten bei 25 °C und 0,1 mol/l Wasser. Sie fanden, daß Co^{3+} mit Benzaldehyd und Essigsäure unter Bildung von Co^{2+} , Benzoesäure und Acetanhydrid reagiert und

$$-\frac{d[PhCHO]}{dt} = k \cdot [Co^{3+}] \cdot [PhCHO] \quad \text{ist,}$$

während bei Anwesenheit von Sauerstoff als Primärprodukt Perbenzoesäure entsteht. Die Perbenzoesäure wurde von Co^{3+} langsam, von Co^{2+} jedoch so schnell zu Benzoesäure zersetzt, daß im System keine Perbenzoesäure nachweisbar war [15,16]. Aus Ergebnissen von Untersuchungen zu Ion-Wanderungsgeschwindigkeiten und Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Kobalt-II- und Kobalt-III-Acetat in Essigsäure schlossen sie [17], daß das Kobalt nur in monomerer Form vorliegt. Im Gegensatz zu Scott und Chester [12] und Kamiya und Kashima [13] postulierten sie deshalb kein Monomer-Dimer-Gleichgewicht, um die quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Co^{3+} -Konzentration zu

erklären, sondern entschieden sich für die Formulierung der beiden Gleichgewichtsreaktionen (s.o.), die zur Bildung der $\text{RCH}_2^\bullet$ -Radikale führen.

Zwischen den von den einzelnen Autorengruppen beobachteten Reaktionsverläufen bestehen recht große Unterschiede, entsprechend unterscheiden sich sowohl die formulierten Geschwindigkeitsansätze als auch die vorgeschlagenen Reaktionsschemata. Diese Unterschiede sind im wesentlichen auf die verschiedenen Temperaturen zurückzuführen, da der Reaktionsverlauf stark von der Temperatur abhängig ist [7] . Bei den Untersuchungen von Morimoto et al. [9,10] und Scott et al. [12] zur Oxidation mit Sauerstoff ist nicht auszuschließen, daß der Reaktionsverlauf durch die Transportgeschwindigkeit des Sauerstoffs vom Gas in die Flüssigkeit entscheidend beeinflußt wurde.

Wegen der Unterschiede in den Beobachtungen ist es erforderlich, den Reaktionsverlauf sowohl bei Abwesenheit von O_2 als auch bei hohen O_2 -Konzentrationen zu untersuchen. Für die Benutzung der Toluoloxidation als Modellreaktion zur Untersuchung von Transportvorgängen an der Phasengrenze von Gas/Flüssig-Reaktionssystemen ist jedoch der Reaktionsverlauf bei geringen O_2 -Konzentrationen besonders interessant, bei denen die Oxidation des Toluols in gleichem Maße durch Co^{3+} -Ionen und O_2 erfolgt. Hier sind die zu erwartenden Unterschiede bei den durch die verschiedenen hydrodynamischen Modelle vorhergesagten Reaktionsverläufen am größten. Für diesen Bereich der O_2 -Konzentration liegen keine Literaturergebnisse vor.

3. Meßmethode und Auswerteverfahren

3.1. Meßmethode

Der Reaktionsverlauf der kobaltkatalysierten Oxidation von Toluol in Essigsäure und die Reaktion zwischen Toluol und Co^{3+} -Ionen in Abwesenheit von Sauerstoff wurden untersucht. Als Reaktor diente ein senkrecht stehendes Glasrohr mit Rührer und Strömungsbrechern, bei dem ein O_2/N_2 -Gemisch durch die Reaktionslösung geleitet werden konnte.

Zur Ermittlung des Reaktionsverlaufs wurden zu bestimmten Zeiten Proben gezogen, bei denen der Gehalt an Kobalt-III-Acetat durch jodometrische Titration und die Konzentrationen von Toluol, Benzaldehyd, Benzylacetat und Benzoesäure auf einem Gaschromatographen und einem Hochdruckflüssigchromatographen bestimmt wurden.

Die Reaktionsbedingungen waren:

Temperatur 87°C

Partialdruck des Sauerstoffs im Gasraum 0 - 0,6 bar

Konzentrationen von

Toluol 0,3 - 1,2 mol/l

Co^{3+} 0,03 - 0,2 mol/l

Wasser 0,05 - 3 mol/l

3.2. Auswerteverfahren

Zur Beschreibung der beobachteten Reaktionsverläufe wurde ein Reaktionsschema formuliert (siehe Kapitel 6.1.), dessen kinetische Konstanten mit Hilfe des Parameterschätzprogramms von Bard [18] ermittelt wurden. Das Programm gliedert sich in mehrere Teile und ist in der Lage, folgende Probleme zu bearbeiten:

- a) Schätzung der Parameter von nichtlinearen mathematischen Modellen, bei Benutzung folgender Techniken
 1. Minimierung der Abweichungsquadrate
 2. Minimierung der gewichteten Abweichungsquadrate
 3. Methode der größten Mutmaßlichkeit (Maximum likelihood)
 4. Bayes' Schätzverfahren (Bayesian Estimation)

Es sind Unterprogramme vorhanden für Modelle, die die Lösung eines Systems von gewöhnlichen Differentialgleichungen erforderlich machen.

- b) Finden des Maximums einer Funktion $G(\theta)$ mit $\theta = \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_1$
- c) Lösung von nichtlinearen Gleichungssystemen, Randwertaufgaben und anderen Problemen, die in einer der oben aufgeführten Weisen formuliert werden können.

Es soll hier nur der Teil des Programms beschrieben werden, der die Ermittlung der Parameter eines kinetischen Modells ermöglicht.

Die zentrale Funktion des Programms ist es, die Werte eines Parametersatzes θ zu finden, bei dem eine Funktion $G(\theta)$ ein Optimum hat. $G(\theta)$ kann z.B. die Summe der Abweichungsquadrate sein, die aus einer Anzahl von Meßwerten und den Modellvoraussagen für diese Meßwerte als Funktion der Modellparameter berechnet werden. In dieser Arbeit wurde die Maximum-Likelihood-Schätzfunktion maximiert [18]. Zwei Methoden stehen dafür wahlweise zur Verfügung: die Gauß-Newton-Methode mit Modifizierungen von Greenstadt-Eisenpress, Bard und Carroll [18] und die Methode von Davidon, Fletcher und Powell [19]. Um die Funktionswerte für $G(\theta)$ berechnen zu können, müssen entsprechende Unterprogramme vorhanden sein, die für einen vorgegebenen Satz von Parametern die Modellvoraussagen berechnen und mit den Meßwerten vergleichen. Mindestens eines dieser Unterprogramme, das die modellspezifischen Aussagen enthält, muß der Benutzer selber schreiben. Es muß in Bezug auf Aufbau und Nomenklatur bestimmten Anforderungen genügen. Für ein kinetisches Problem, bei dem die Modellgleichungen, die einen Reaktionsmechanismus beschreiben, als System von gewöhnlichen DGL's formuliert werden, müssen im modellspezifischen Unterprogramm enthalten sein

- a) der Vektor $P = P(c, t, \theta)$, die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von den Konzentrationen, der Zeit und den kinetischen Konstanten

$$P = \begin{pmatrix} \frac{dc_1}{dt} \\ \frac{dc_2}{dt} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{mit z.B.} \quad \frac{dc_1}{dt} = \theta_1 \cdot c_1 \cdot c_2 + \theta_2 \cdot c_1 \cdot c_3 + \dots$$

b) die Jacobi-Matrix FX , die Ableitung des Vektors P nach den Konzentrationen

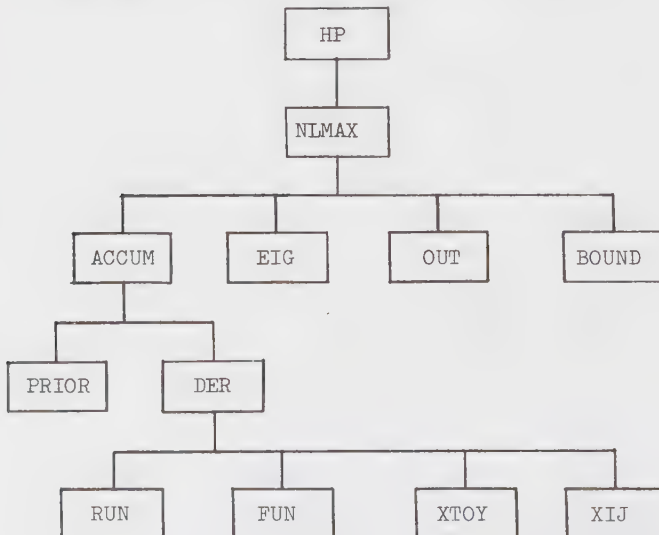
$$FX = \begin{pmatrix} \frac{\partial \frac{dc_1}{dt}}{\partial c_1} & \frac{\partial \frac{dc_1}{dt}}{\partial c_2} & \dots \\ \frac{\partial \frac{dc_2}{dt}}{\partial c_1} & & \\ \vdots & & \end{pmatrix}$$

c) die Matrix FTH , die Ableitung des Vektors P nach den Parametern

$$FTH = \begin{pmatrix} \frac{\partial \frac{dc_1}{dt}}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \frac{dc_1}{dt}}{\partial \theta_2} & \dots \\ \frac{\partial \frac{dc_2}{dt}}{\partial \theta_1} & & \\ \vdots & & \end{pmatrix}$$

Die Anpassung der Modellvoraussagen an die Meßwerte erfolgt durch iterative Veränderung des Parametersatzes und Vergleich Meßwerte - Modellvoraussagen. Die Suche nach dem Optimum wird beendet, wenn die Parameter nur noch um einen Betrag kleiner als eine bestimmte Vergleichsgröße geändert werden sollen. Das Programm protokolliert die Meßwerte, die zur Parameterschätzung verwendet werden, die Randbedingungen für den Suchbereich für die Parameter, vorgegebene Kriterien zur Beurteilung der Meßfehler und den Verlauf der Parametersuche. Es erstellt am Schluß einen Endausdruck, der Auskunft über die Genauigkeit der ermittelten Parameter gibt und eine Beurteilung ermöglicht, ob das Verfahren konvergiert hat oder auf einen Randpunkt der erlaubten Region oder einen Sattelpunkt gelaufen ist oder überhaupt nicht konvergiert hat.

Der Programmaufbau soll kurz skizziert werden:



Neben dem Einlesen und Ausgeben von Daten haben die einzelnen Unterprogramme folgende Aufgaben:

HP	Hauptprogramm, ruft NLMAX auf.
NLMAX	Optimumsuche für $G(\theta)$.
ACCUM	Berechnung von $G(\theta)$ und dessen erster Ableitung.
EIG	Matrixskalierung, Eigenwertberechnung, Normierung von Vektoren.
OUT	Endausdruck nach Ende der Optimumsuche.
BOUND	Berechnet Randbedingungen für Parameter.
DER	Numerische Lösung der DGL's des Modells. Benutzt eine Predictor-corrector-Methode dritter Ordnung mit variabler Schrittweite, auf 4 - 5 Stellen genau.
PRIOR	Berechnet vorgegebene Wahrscheinlichkeit für Parameter, falls Information darüber vor Beginn der Parameterschätzung vorhanden.
RUN	Berechnet Anfangsbedingungen für die numerische Integration der DGL's.
FUN	Problemspezifisches, vom Benutzer geschriebenes Programm. Berechnet Bildungsgeschwindigkeiten der Komponenten und deren erste Ableitungen.
XTOY	Berechnet Modellvoraussagen aus den Zustandsgrößen des Systems nach der Integration der DGL's.
XIJ	Führt Matrixoperationen für das DER aus.

Die problemspezifischen Programme dieser Arbeit sind in Anhang 10.2. dokumentiert.

4. Meßapparatur und Versuchsdurchführung

4.1. Meßanordnung

Die Meßanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. O_2 und N_2 wurden über Druckminderer (1), Dosierventile (2) und Kapillarströmungsmesser (3) entsprechend der gewünschten Zusammensetzung durch ein P_2O_5 -Trockenrohr (4) in den Reaktor (5) geleitet; die vom Gasgemisch mitgeschleppten Dämpfe wurden in den Rückflußkühlern (6) und (7) auskondensiert. Der untere Rückflußkühler wurde mit Eiswasser gekühlt, der obere mit Methanol von $-30^\circ C$. Ein Rührer (8) sorgte für eine intensive Durchmischung der Gas/Flüssig-Dispersion.

Der Reaktor ist in Abb. 2 dargestellt. Er bestand aus einem thermostatisierten Glasrohr von 25 cm Länge und 4 cm Durchmesser, an dessen Innenseite vier über den Umfang verteilte Strömungsbrecher angebracht waren, die mit der speziell ausgebildeten Rührerwelle für einen sehr guten Stoffübergang zwischen Gas und Flüssigkeit sorgten. Die Rührerwelle war oben und unten im Reaktor gelagert, wobei die Dichtung an der Oberseite des Reaktors durch einen geringen N_2 -Strom ($0,2 \text{ cm}^3/\text{s}$) ersetzt wurde, der zwischen Rührerwelle und Teflonführung in den Reaktor strömte. Weder Dämpfe noch Reaktionsgemisch kamen mit Metall oder Schliffett in Berührung. Um zu verhindern, daß einfallendes Licht die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusste, wurde der Reaktor mit Aluminiumfolie umwickelt.

Die Standardbedingungen für alle Versuche waren:

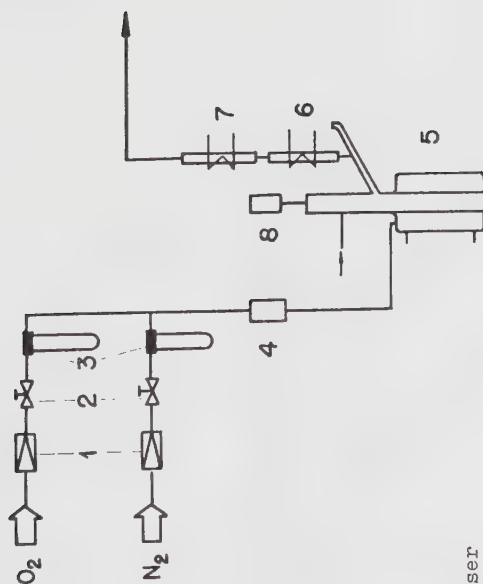
Reaktionslösung 250 cm^3

Gasgemisch $10 \text{ cm}^3/\text{s}$

Rührerdrehzahl 670 rpm

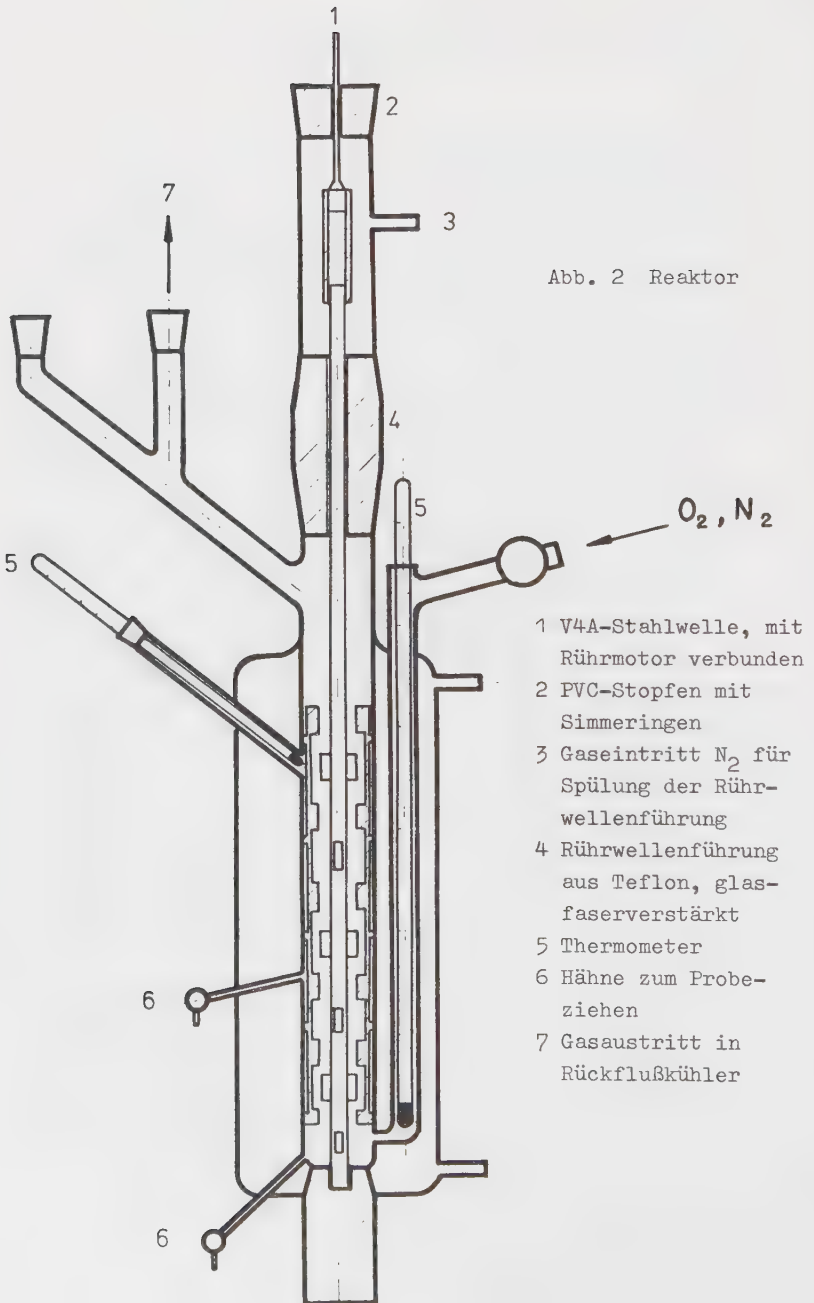
Temperatur des Gases kurz vor Eintritt in die Reaktionslösung $86,8^\circ C$

Temperatur der Reaktionslösung $87^\circ C$



- 1 Druckminderer
- 2 Dosierventile
- 3 Kapillarströmungsmesser
- 4 P_2O_5 -Trockenrohr
- 5 Reaktor
- 6 Rückflußkühler, Kühlflüssigkeit $0\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 7 Rückflußkühler, Kühlflüssigkeit $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 8 Rührmotor

Abb. 1 Meßanordnung



Tab. 1 Geräteliste

Lfd. Nr.	Gegenstand	Hersteller	Typ	techn. Daten
1	Druckminderer	L' Air Liquide	Gauthier	O ₂ , N ₂ 200-1 bar
2	Dosierventil	L' Air Liquide	Millimite	
3	Kapillarström- ungsmesser	Eigenbau Glasbläserei		bis 10 cm ³ /s Gas
4	Rührmotor	Siemens	1AD5000-OB	
5	Regler für Rührmotor	Siemens	1AX1500- OBAO	Regelgenauig- keit 2 %
6	Reaktor	Eigenbau Glasbläserei		
7	Rückfluß- kühler	Schlee, Witten	Intensiv- kühler	gewendelte Kühlschlange

4.2. Verwendete Materialien

Bis auf Kobalt-III-Acetat, das selber hergestellt wurde, wurden alle Chemikalien so verwendet, wie sie vom Hersteller geliefert worden waren.

Chemikalien

Essigsäure, Toluol	Baker p.a.
Chlorbenzol	Fluka p.a.
Kobalt-II-Acetat	Merck p.a.

Gase für die Reaktionsführung

N ₂ 99,995 Vol. %	Messer-Griesheim
O ₂ 99,6 Vol. %	Messer-Griesheim

Gase für die Gaschromatographie

He 99,99 Vol. %	Messer-Griesheim
H ₂ 99,93 Vol. %	Messer-Griesheim
Synth. Luft	Messer-Griesheim
N ₂ 79 Vol. %, O ₂ 21 Vol. %	
KW, NO _x 0,1 vpm	

Flüssigkeiten für die Hochdruckflüssigchromatographie

Methanol	Baker p.a.
Phosphorsäure, Acetonitril	Merck p.a.

Kobalt-III-Acetat wurde hergestellt nach A.O.Smith Corp., W.O. Walker, U. Kopsch (U.S.P. 1976757 von 1932/34) :
Durch eine Lösung von 300 g Kobalt-II-Acetat in 3 l Essigsäure mit 1 % Wasser wurde bei 80 °C 200 l/h Luft geblasen. In den Luftstrom wurden 10 ml/h frisch destilliertes Acetaldehyd getropft. Der Fortgang der Reaktion wurde durch jodometrische Titration des Co^{3+} verfolgt. Nach 6 - 8 h wurde die Reaktion abgebrochen, das Essigsäure/Wasser-Gemisch bei 40 °C im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das Kobaltsalz in Essigsäure gelöst. 70 - 80 % des Kobalts lagen als Co^{3+} vor.

Der Wassergehalt der einzelnen Flüssigkeiten, aus denen die Reaktionsmischung zusammengesetzt wurde, wurde durch Karl-Fischer-Titration (Deadstop-Methode [20]) bestimmt¹⁾ .

4.3. Analytik

Zu bestimmten Zeiten wurden dem Reaktionsgemisch eine Probe von ca. 1 ml für die Analyse im Gaschromatographen und Hochdruckflüssigchromatographen und 5 ml für die jodometrische Titration entnommen. Die Proben wurden sofort in Eiswasser gekühlt. Bis zum Einspritzen in GC und HPLC vergingen 1 - 2 min, bis zum Beginn der Titration 3 - 4 min.

GC-Analytik

Toluol, Benzaldehyd und Benzylacetat wurden auf einem Gaschromatographen des Typs 2740 der Firma Varian, Stuttgart, analysiert. Die Trennung erfolgte auf einer 2 m langen gepackten Säule (Durchmesser 1/8 Zoll) mit 5 % Silikon OV 17 auf Chromosorb G AW DMCS als stationärer Phase. Als Detektor war ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt.

Die Arbeitsbedingungen des GC waren wie folgt eingestellt:

Säulentemperatur	Temperaturprogramm, 80 - 220 °C mit 8 °C/min
Detektortemperatur	300 °C

¹⁾Für die Durchführung dieser Titrations habe ich Herrn W. Nippe zu danken.

Injektortemperatur	275 °C
Trägergasstrom, He	25 cm ³ /min
Gasversorgung FID	
H ₂	30 cm ³ /min
Synthet. Luft	300 cm ³ /min

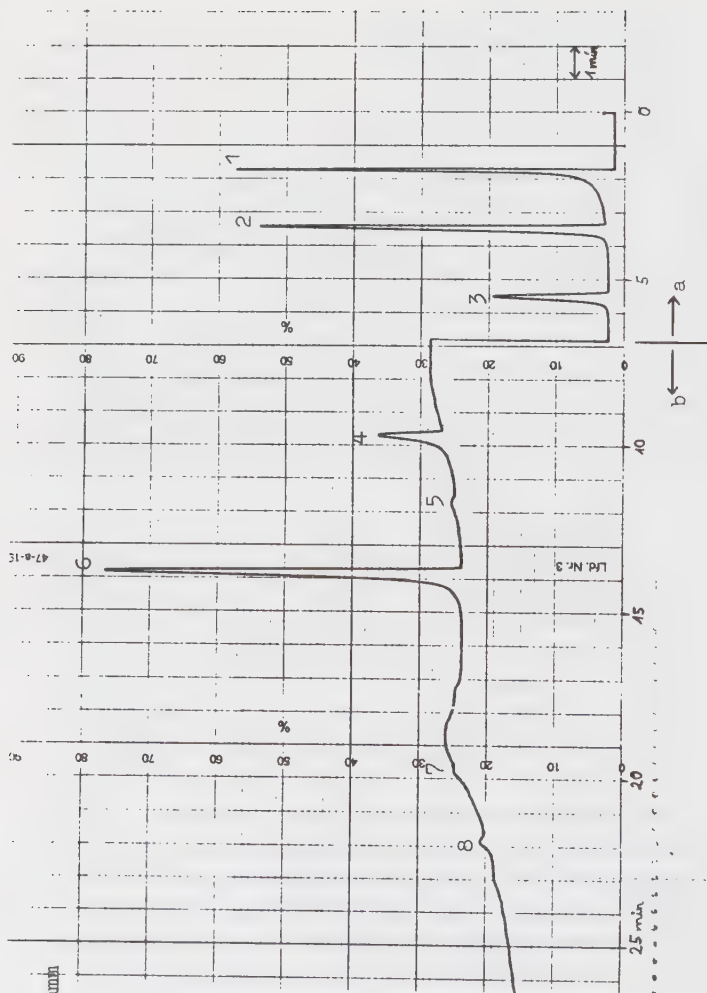
Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen der Reinsubstanzen. Die Peakflächen wurden durch einen elektronischen Integrator (Autolab Minigrator von Spectra Physics) aufintegriert. Dabei wurde Chlorbenzol, das der Reaktionsmischung beigegeben worden war, als innerer Standard benutzt. Während der Messungen stellte es sich heraus, daß Benzylacetat bei Konzentrationen größer als 0,025 mol/l bei dem benutzten Analysenverfahren nur mit einer Reproduzierbarkeit von 15 % bestimmt werden konnte. Die Reproduzierbarkeit der Eichproben, die kein Kobaltsalz enthielten, betrug 3 %. Deshalb wird angenommen, daß bei dieser hohen Benzylacetatkonzentration ein kleiner Teil des Benzylacetats vom Co³⁺ im Injektor oxidiert und in kleinere Moleküle aufgespalten wird, die vom Essigsäurepeak überlagert werden. Zur Bestimmung des Benzylacetats in diesem Konzentrationsbereich wurde deshalb nur auf die HPLC-Analytik zurückgegriffen.

Die Benzoessäure blieb bei dem benutzten Temperaturprogramm auf der Säule und wurde durch gelegentliches Ausheizen entfernt.

Bei bestimmten Reaktionsbedingungen wurden noch sehr geringe Mengen von Xylolen, Benzylidimeren, Benzylalkohol und Benzyliden-Diacetat als Reaktionsprodukte gefunden. Abb. 3 zeigt ein typisches Chromatogramm eines Reaktionsgemisches. Der ansteigende Verlauf der Grundlinie im Bereich von t = 17 min bis t = 19 min ist dadurch zu erklären, daß ein unkompenziertes Temperaturprogramm gefahren wurde und ein geringes Abdampfen des Säulenmaterials bei Erreichen des oberen Temperaturniveaus (bei t = 17,5 min) erfolgte.

Xylol hat bei diesem Temperaturprogramm die gleiche Retentionszeit wie Chlorbenzol. In einem Extraversuch ohne Chlorbenzol mit besonders günstigen Bedingungen für die

Abb. 3 Gaschromatogramm



Bereiche

a GC-Abschw. = 1024

b GC-Abschw. = 32

1 Essigsäure

2 Toluol

3 Chlorbenzol

4 Benzaldehyd

5 Benzylalkohol

6 Benzylacetat

7 Benzyliden-Diacetat

8 Benzylidimeres

Xylolbildung (hohe Co^{3+} -Konzentration, kein O_2) wurde festgestellt, daß sich ca. 0,00015 mol/l Xylole bildeten (entsprechend 0,15 % des umgesetzten Co^{3+}) und der Chlorbenzolpeak dadurch um weniger als 0,1 % verfälscht wurde.

HPLC-Analytik

Benzoessäure, Benzaldehyd und Benzylacetat wurden auf einem Hochdruckflüssigchromatographen analysiert. Die Einzelteile des Chromatographen sind in Tabelle 2 spezifiziert.

Tab. 2 Hochdruckflüssigchromatograph

Gerät	Hersteller	Typ	techn. Daten
Pumpe	Waters, Königstein	M-6000A	0,1 - 10 ml/min bei 420 bar
Injektor	Waters, Königstein	U6K	Injektion bis 2 ml bei 420 bar
Säule	Waters, Königstein	μ -Bondapak C ₁₈	Länge 30 cm
Detektor	Perkin-Elmer, Überlingen	LC 15	UV-Detektor mit fester Wellenlänge 254 nm

Als mobile Phase mit einer Fließgeschwindigkeit von 2,3 ml/min wurde ein Gemisch aus 17,3 % Acetonitril, 8,29 % Methanol, 0,122 % Phosphorsäure und 74,3 % bidestilliertem Wasser benutzt. Ein Thermostat hielt die Säulentemperatur bei 23 °C. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen der Reinsubstanzen. Die Peakflächen wurden durch das Produkt Höhe mal Halbwertsbreite bestimmt und auf die eingespritzte Menge bezogen (5 μ l $\pm$ 2 % mit einer Hamilton-Spritze), da Chlorbenzol wegen der schlechten Trennung vom Toluol nicht als innerer Standard benutzt werden konnte. Abb. 4 zeigt ein typisches Chromatogramm, einmal mit einer maximalen Extinction

$E_{\max} = 0,032$ und einmal mit $E_{\max} = 1,024$ aufgenommen. Der negative Peak bei $t = 9$ min trat auch dann auf, wenn nur Essigsäure eingespritzt wurde, seine Herkunft wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Co³⁺-Titration

Die Kobalt-III-Konzentration wurde durch jodometrische Titration nach Lux [21] bestimmt. Beim Probeziehen wurde ein 5-ml-Meßkolben mit Reaktionslösung gefüllt und dann in Eiswasser gekühlt. Die Abweichung des Flüssigkeitsspiegels vom Eichstrich (maximal 3 mm) wurde gemessen und aufs Volumen umgerechnet. Die jodometrische Bestimmung des Co³⁺ wäre durch die Anwesenheit von Persäuren im Reaktionsgemisch gestört worden. Aus Literaturarbeiten ist aber zu entnehmen, daß bei Anwesenheit von Kobalt-II-Acetat im System Persäuren nur in sehr kleiner Konzentration vorliegen können. Bawn [22] beobachtete, daß bei Zugabe von Perbenzoesäure zu einer Reaktionsmischung von Kobalt-II-Acetat, Kobalt-III-Acetat und Benzaldehyd in Essigsäure sofort Co²⁺ durch Perbenzoesäure zu Co³⁺ oxidiert wird. Bei der Untersuchung der Oxidation von Benzaldehyd in Essigsäure bei 25 °C und bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Persäuren und Kobaltsalzen in Essigsäure fanden Hendriks et al. [15,16] , daß die Persäuren bei Anwesenheit von Co²⁺-Ionen augenblicklich unter Bildung von Co³⁺-Ionen reagierten, so daß keine Anreicherung zu meßbaren Mengen erfolgte. Persäuren können also im Reaktionssystem nur in so kleinen Konzentrationen vorliegen, daß die jodometrische Bestimmung des Kobalt-III-Acetat nicht gestört wird.

Zwischen Probeziehen und Beginn der Titration vergingen 3 - 4 min. In einigen Extraversuchen wurde festgestellt, daß die Reaktion in der abgekühlten Probe nur so langsam weiterläuft, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung der Co³⁺-Konzentration erfolgte, auch wenn die Probe erst nach 15 min titriert wurde.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die Reaktionstemperatur 87 °C . Eine gesonderte Untersuchung ergab, daß sich die Dichte der Reaktionslösung

bei Erwärmen von 20 °C auf 87 °C um 8 % verringerte. Die Analysenverfahren lieferten nur Werte für die Konzentrationen in der Reaktionsmischung bei 20 °C, die entsprechend dem Dichteunterschied auf 87 °C umgerechnet wurden.

4.4. Versuchsdurchführung

Vom Beginn eines jeden Versuchs an wurde ein Gasstrom von 10 cm³/s, dessen O₂/N₂-Zusammensetzung über die Kapillarströmungsmesser eingestellt wurde, durch den Reaktor geleitet. Wenn sich die gewünschte Gaszusammensetzung im Reaktor eingestellt hatte, wurde in einem 250-ml-Meßkolben die Reaktionsmischung zusammengestellt, bestehend aus 10 - 35 ml Toluol, 10 ml Chlorbenzol als innerem Standard und der gewünschten Menge einer Lösung von Kobalt-III-Acetat und Kobalt-II-Acetat in Essigsäure. Die Mischung wurde mit Eisessig auf 250 ml aufgefüllt und in den Reaktor gegeben. Nach dem Einfüllen dauerte es ca. 5 min, bis die Lösung auf die Reaktionstemperatur von 87 °C erwärmt worden war. Als Zeitpunkt 0, bei dem die erste Analysenprobe gezogen wurde, wurde die Zeit gewählt, bei der die Temperatur auf 86 °C angestiegen war (nach 3 - 4 min). Es wurden alle 30 - 40 min Proben gezogen. Wenn bei einigen Messungen wegen des schnellen Reaktionsverlaufs Proben in kürzeren Zeitabständen gezogen werden mußten und nicht sofort in GC und HPLC eingespritzt werden konnten, wurden sie auf Trockeneis bei -80 °C eingefroren und später für die Analyse wieder aufgetaut.

Um festzustellen, ob ein Teil des Reaktionsgemisches trotz des Kühlsystems vom Gasstrom ausgetragen wurde, wurde bei einigen Versuchen der Gasstrom noch durch eine Kühlfalle (-80 °C, Trockeneis/Aceton) geleitet und der Kühlfalleninhalt nach Beendigung des Versuchs analysiert. Die während einer Messung verdampfte Menge an Essigsäure und Chlorbenzol war vernachlässigbar klein (weniger als 0,1 % der eingesetzten Menge). Toluol wurde in größeren Mengen ausgetragen, die Konzentrationsverringering im Reaktions-

gemisch durch Verdampfen betrug ca. 0,02 mol/l·h. Wasser, Benzaldehyd, Benzylacetat und andere höher siedende Produkte wurden in der Kühlfalle nicht gefunden. Bei den meisten Versuchen ohne Sauerstoff wurde deshalb ein Stickstoffstrom von nur 1 - 2 cm³/s durch den Reaktor geleitet, um Luft vom Reaktionsgemisch fernzuhalten.

4.5. Fehlerbetrachtung

Zeitmessung

Zwischen dem Ziehen einer Probe und dem Zeitpunkt, bei dem sie im Eisbad auf 10 - 20 °C abgekühlt war und die Reaktion unterbrochen war, vergingen ca. 30 s. Die Zeitmessungen sind deshalb auf ± 30 s genau.

Gasströme

Die gewünschten Ströme von Sauerstoff und Stickstoff konnten mit den Kapillarströmungsmessern auf ± 1 % genau konstant gehalten werden.

Co³⁺-Titration

Bei der Kobalt-III-Bestimmung traten Fehler bei der Volumensbestimmung in dem 5-ml-Meßkolben und bei der Titration auf. Der Gesamtfehler war kleiner als 2 %.

GC-Analytik

Beim benutzten Analysenverfahren hing der Meßfehler von der Konzentration der Komponenten im Reaktionsgemisch ab:

Toluol	2 %	
Benzaldehyd	5 %	wenn [PhCHO] = 0,02 mol/l
	10 %	wenn [PhCHO] = 0,002 mol/l
Benzylacetat	5 %	wenn [PhCH ₂ OAc] = 0,01 mol/l
	10 %	wenn [PhCH ₂ OAc] = 0,001 mol/l
	20 %	wenn [PhCH ₂ OAc] = 0,0003 mol/l

Xylol, Benzylalkohol, Benzyliden-Diacetat und das Benzylidimer waren in so kleiner Konzentration vorhanden, daß ihr Analysenfehler 10 - 50 % betrug.

HPLC-Analytik

Auch hier hing der Analysenfehler von den Konzentrationen der Komponenten ab:

Benzaldehyd	5 %	
Benzylacetat	5 %	wenn $[\text{PhCH}_2\text{OAc}] = 0,03 \text{ mol/l}$
	10 %	wenn $[\text{PhCH}_2\text{OAc}] = 0,005 \text{ mol/l}$
Benzoessäure	3 %	wenn $[\text{PhCOOH}] = 0,3 \text{ mol/l}$
	5 %	wenn $[\text{PhCOOH}] = 0,03 \text{ mol/l}$

Temperatur

Der Thermostat hielt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf $87 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant.

Gemischherstellung

Das Herstellen des Reaktionsgemisches erfolgte unter Benutzung von Pipetten. Die Reproduzierbarkeit bei der Zusammenstellung des Gemisches wurde auf $\pm 0,3 \%$ geschätzt.

Zusammenfassung

Der Gesamtfehler in den gemessenen Konzentrations-Zeit-Kurven setzt sich im wesentlichen aus folgenden Fehlern zusammen:

- Fehler in der Zeitmessung
- Fehler bei den eingestellten Gasströmen
- Analysenfehler.

Er liegt im allgemeinen bei 5 - 10 % .

In den folgenden Abbildungen und in der in Anhang 10.1. enthaltenen Tabelle der Meßwerte sind die Konzentrationen teilweise auf vier Stellen genau angegeben. Dies ist durch die Formatanweisungen beim Ausdrucken der Tabellen bedingt und heißt nicht, daß die Konzentrationen so genau bestimmt werden konnten.

5. Voruntersuchungen

Die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung ist eine Funktion der Sauerstoffkonzentration im Gasraum, der Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff in der Flüssigkeit reagiert, und der Stofftransportgeschwindigkeit durch die Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit. Deshalb mußten die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Reaktionsmischung, das Produkt von Stoffübergangszahl mal spezifischer Austauschfläche im Reaktor und der Dampfdruck der Reaktionslösung bestimmt werden.

Während des Reaktionsablaufs findet zusätzlich zur Toluoloxidation eine Reaktion zwischen Co^{3+} -Ionen und Essigsäure statt. Die Kinetik dieser Reaktion, bei der ca. 0,003 mol/l·h Co^{3+} verbraucht werden, mußte untersucht werden.

Ferner wurde beobachtet, daß bei hohen Co^{2+} -Konzentrationen rotes Kobalt-II-Acetat ausfiel. Die Löslichkeit des Kobalt-II-Acetats in der Reaktionsmischung wurde deshalb untersucht.

5.1. Löslichkeit des Sauerstoffs im Reaktionsgemisch

Die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Reaktionslösung wurde mit Hilfe einer polarographischen Sauerstoffelektrode gemessen. Es wurde die Elektrode E 5140 mit dem Meßverstärker IME 40 A der Firma Radiometer, Kopenhagen benutzt, die eine Bestimmung des Sauerstoffs auf $\pm 3\%$ erlaubt.

Zur Löslichkeitsmessung wurde der Reaktor mit 25 ml Toluol, 10 ml Chlorbenzol und 215 ml Eisessig gefüllt, eine typische Reaktionsmischung, bei der nur das Kobaltsalz fehlt. Durch die Lösung wurde Gas mit dem gewünschten O_2 -Gehalt geleitet, bis die Lösung mit O_2 gesättigt war. Zur Analyse wurde dem Reaktor eine definierte Menge Reaktionsgemisch entnommen (1 - 3 ml je nach O_2 -Gehalt) und in das Gefäß in Abb. 5 eingespritzt. Das Gefäß enthielt

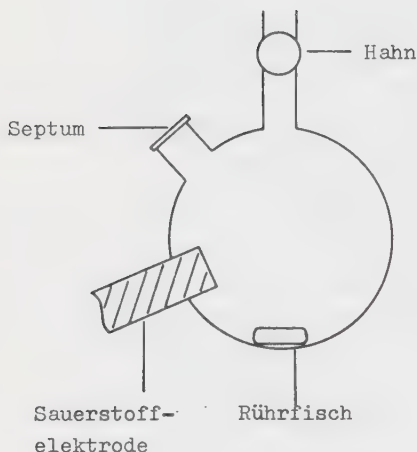


Abb. 5 Analysengefäß für
Sauerstoffelektrode

150 ml nahezu O_2 -freies Wasser, und mit der Sauerstoffelektrode wurde der O_2 -Gehalt des Wassers vor und nach dem Einspritzen der Reaktionsmischung gemessen. Daraus ließ sich der Sauerstoffgehalt der Reaktionslösung berechnen.

Die Gasphasenkonzentration des Sauerstoffs wurde berechnet nach

In Abb. 6 ist die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit gegen die Sauerstoffkonzentration in den Gasblasen im Reaktor aufgetragen.

$$c_{O_2, \text{Gasraum}} = x_{O_2, O_2/N_2\text{-Gemisch}} \cdot \frac{P_{\text{Tagesdruck}} - P_S}{RT} \quad (5-1)$$

mit $P_S = 306$ Torr = Sättigungsdampfdruck der Reaktionslösung (siehe Kap. 5.3.) . Aus der Steigung der Geraden wurde der Henrykoeffizient berechnet.

$$H_e = \frac{c_{O_2, \text{Gas}}}{[O_2]^*} = 4,088 \quad (5-2)$$

Um zu untersuchen, ob eine Änderung der Lösungszusammensetzung die Sauerstofflöslichkeit beeinflusst, wurde entsprechend den gemessenen Reaktionsverläufen die Toluolkonzentration im Bereich von 0,5 - 0,9 mol/l und die Benzoesäurekonzentration von 0 - 0,25 mol/l variiert. Die Löslichkeit des Sauerstoffs hing im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von der Lösungszu-

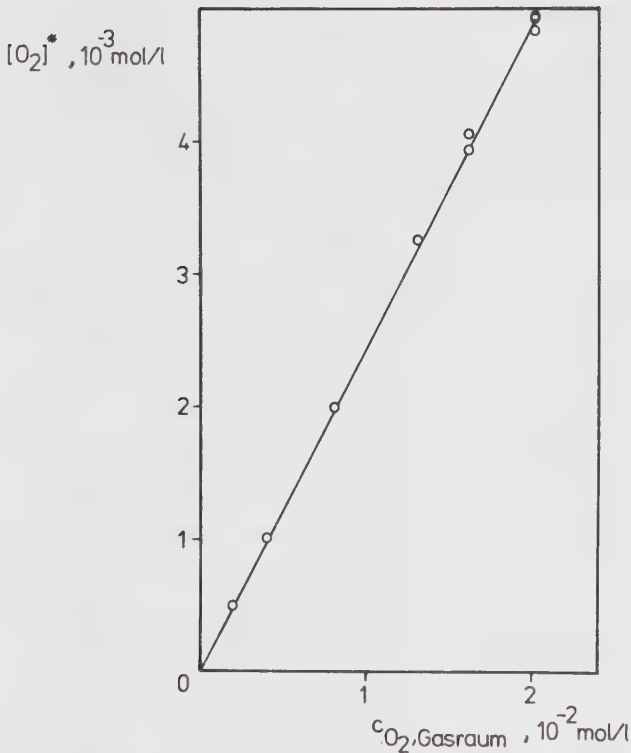


Abb. 6
Löslichkeit
des Sauerstoffs
in der Reak-
tionslösung

sammensetzung ab. Bei einigen Messungen (z.B. Messung 29, 30) wurde zwar mehr als 0,25 mol/l Benzoesäure gebildet, unter diesen Reaktionsbedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch nullter Ordnung bezüglich Sauerstoff [9,13,14] und ein kleiner Fehler in der berechneten Sauerstoffkonzentration schlägt bei der Ermittlung der kinetischen Konstanten nicht zu Buche. Die Auswirkungen des gelösten Kobalts auf die O_2 -Löslichkeit konnte nicht untersucht werden, da bei Anwesenheit von Kobalt der Sauerstoff in der gezogenen Probe wegrea-gieren würde, ehe er im Analysengefäß mit der Sauerstoffelektrode bestimmt werden könnte. Weil die Konzentrationsänderungen von Toluol und Benzoesäure keinen Einfluß auf die O_2 -Löslichkeit hatten, wurde angenommen, daß auch der Einfluß des Kobalts auf die O_2 -Löslichkeit vernachlässigbar ist.

5.2. Gas/Flüssig-Stofftransport im Reaktor

Die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase ist niedriger als die der Gasphasenzusammensetzung entsprechende Sättigungskonzentration, weil der Sauerstoff in der Flüssigkeit weg-reagiert. Der Konzentrationsabfall des Sauerstoffs an der Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit läßt sich durch

das Filmmodell beschreiben [23] : die Transportgeschwindigkeit des Sauerstoffs aus dem Gas in die Flüssigkeit sei durch die Dicke eines laminaren Films an der Phasengrenze bestimmt, in dem der Sauerstoff nur durch molekulare Diffusion transportiert wird. Außerhalb des Films, im Hauptteil der Flüssigkeit, sei die Sauerstoffkonzentration durch die Rührerwirkung überall gleich groß.

Die Stoffstromdichte j_{O_2} die Phasengrenze ist dann

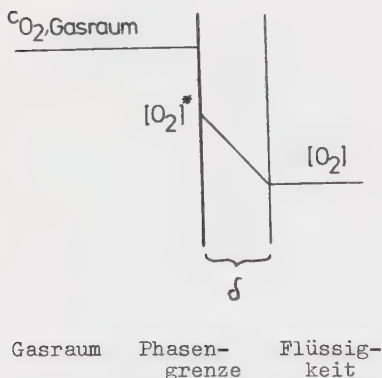


Abb. 7 Filmmodell

$$j_{O_2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right] = \frac{D_{O_2}}{\delta} \cdot ([O_2]^* - [O_2]) \quad (5-3)$$

$$= k_L \cdot ([O_2]^* - [O_2])$$

D_{O_2} = Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in der Flüssigkeit

δ = Filmdicke

$[O_2]^*$ = Sättigungskonzentration des Sauerstoffs in der Flüssigkeit

$[O_2]$ = Konzentration des Sauerstoffs in der Flüssigkeit

k_L = Stoffübergangszahl des Sauerstoffs

Ein entsprechender Konzentrationsgradient für O_2 ist natürlich auch in einem Grenzfilm auf der Gasseite der Phasengrenze vorhanden. Da der Stofftransport im Gas aber wesentlich schneller ist, ist dieser Konzentrationsgradient zu vernachlässigen. Er hat nur dann einen Einfluß, wenn die Stoffströme wesentlich größer sind, z.B. wenn das in der Flüssigkeit gelöste Gas bereits im Film vollständig reagiert [23] .

Die O_2 -Konzentration in der Flüssigkeit ist eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit, der spezifischen Austauschfläche und der Stoffübergangszahl

$$r_{O_2} = a \cdot k_L \cdot ([O_2]^* - [O_2]) \quad (5-4)$$

a = spezifische Austauschfläche, cm^2/cm^3 Flüssigkeit

r_{O_2} = Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, $mol/s \cdot cm^3$

Im folgenden ist beschrieben, wie der Wert von $a \cdot k_L$ im Reaktor bestimmt wurde.

Wenn keine Reaktion in der Flüssigkeit stattfindet, erhöht sich die Sauerstoffkonzentration mit der Zeit bis zur Sättigung:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = a \cdot k_L \cdot ([O_2]^* - [O_2]) \quad (5-5)$$

Die Lösung dieser DGL ist

$$\frac{[O_2]^* - [O_2]}{[O_2]^* - [O_2]_{t=0}} = e^{-a \cdot k_L \cdot t} \quad (5-6)$$

$[O_2]_{t=0}$ ist die Konzentration zur Zeit $t = 0$.

Zur Bestimmung von $a \cdot k_L$ wurde eine Konzentrations-Zeit-Kurve für O_2 im Reaktor aufgenommen.

Versuchsdurchführung: Mit einem N_2 -Strom wurde der Sauerstoff in der Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest ausgetrieben. Danach wurde reiner Sauerstoff durch die Flüssigkeit geblasen und zu bestimmten Zeiten eine Probe gezogen, deren O_2 -Gehalt mit der Sauerstoffelektrode gemessen wurde.

Zum Probeziehen wurde der Hahn an der Seite des Reaktors voll geöffnet und zu einer bestimmten Zeit ein 5-ml-Meßkolben in den Flüssigkeitsstrahl gehalten. Das Füllen des Kolbens dauerte etwa 1 s, als Zeitpunkt der Probenahme wurde die Zeit gewählt, bei der Kolben zur Hälfte gefüllt war. Die Zeitmessung der Probenahme ist mit einem Fehler von etwa 1 s behaftet.

Beim Anstellen des Sauerstoffstromes dauerte es wegen der Rührerwirkung etwa 2 s, bis die Gasblasen das obere Ende der Flüssigkeitssäule erreicht hatten. Als Zeitpunkt Null wurde die Zeit gewählt, bei der die Gasblasen die Mitte der Flüssigkeitssäule erreicht hatten. In Abb. 8 ist zu erkennen, daß bereits vorher eine geringe Anreicherung des Sauerstoffs in der Flüssigkeit erfolgt ist, da die Gerade $\ln \left(\frac{[O_2]^* - [O_2]_0}{[O_2]^* - [O_2]} \right)$ gegen t nicht durch den Ursprung geht.

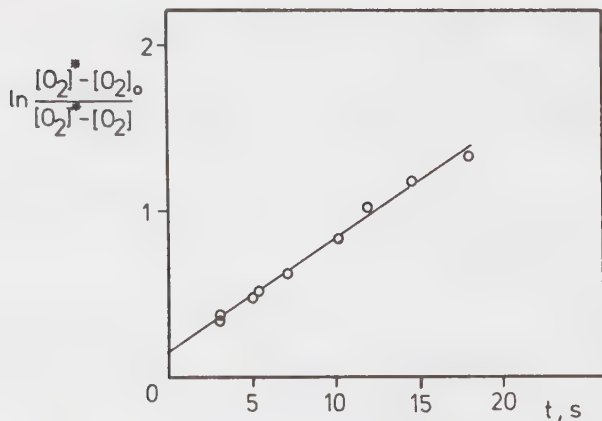


Abb. 8 Bestimmung von $a \cdot k_L$

Während eines Versuches ließen sich maximal zwei Proben ziehen. Die in Abb. 8 eingetragenen Meßpunkte sind in sechs Messungen entstanden.

Ergebnis: Aus der Steigung der Geraden läßt sich $a \cdot k_L = 0,069 \text{ s}^{-1}$ entnehmen.

Der Stoffübergang im Reaktor war so gut, daß das Verhältnis $[O_2]/[O_2]^*$ meist größer als 0,8 war (siehe auch Anhang 10.3.2.).

5.3. Dampfdruck der Reaktionsmischung

Der Dampfdruck der Reaktionsmischung mußte bestimmt werden, um den Henrykoeffizienten und die durch die Reaktion bedingte Verringerung der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase längs der Reaktorachse berechnen zu können. Gemessen wurde der Dampfdruck in der Apparatur in Abb. 9 . In einem thermostati-

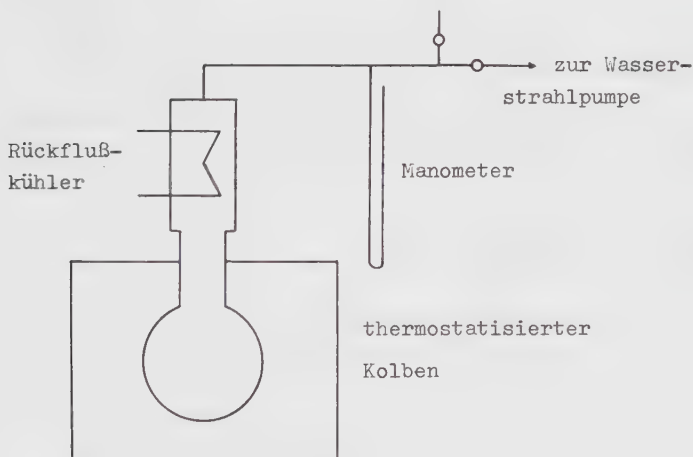


Abb. 9 Apparatur zur Dampfdruckmessung

sierbaren Kolben wurde eine Mischung von 25 ml Toluol, 10 ml Chlorbenzol und 215 ml Eisessig auf 87 °C erwärmt. Dann wurde mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe der Druck vorsichtig erniedrigt, bis die Flüssigkeit siedete (Siedesteine). Um eine Verfälschung der Messung durch Siedeverzüge zu verhindern, wurde der Druck wieder langsam

erhöht, bis die Flüssigkeit gerade aufhörte zu siedern und der Druck am Manometer abgelesen. Auf diese Weise ließ sich der Dampfdruck mit einem Fehler von ± 2 Torr bestimmen.

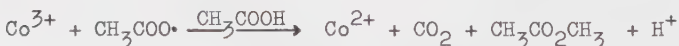
Die Lösung von 0,87 mol/l Toluol hatte einen Dampfdruck von 312 Torr, eine Lösung von 0,52 mol/l Toluol und 0,25 mol/l Benzoesäure hatte einen Dampfdruck von 299 Torr. In der Auswertung wurde mit einem mittleren Dampfdruck von 306 Torr gerechnet, der Fehler in der berechneten Gasphasenkonzentration des Sauerstoffs war dabei kleiner als 1,5 %.

5.4. Reaktion zwischen Kobalt-III-Ionen und Essigsäure

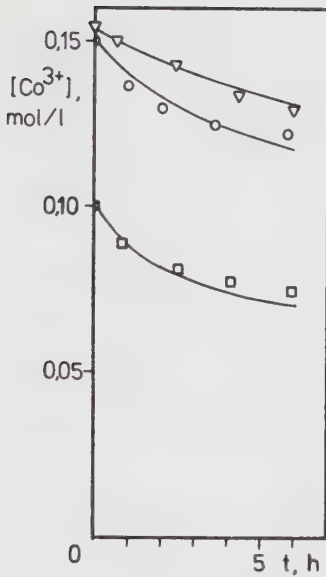
Die Reaktion zwischen Co^{3+} -Ionen und Essigsäure ist von Hendriks et al. [17] bereits untersucht worden. Sie fanden, daß sie nach

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = -k \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} \quad (5-7)$$

verläuft und als Reaktionsprodukte hauptsächlich CO_2 und Methylacetat liefert. Sie formulierten den folgenden Reaktionsmechanismus:

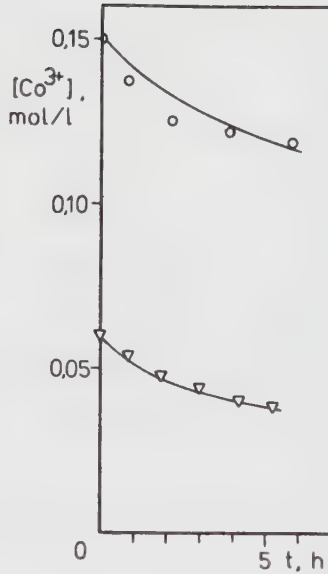


Um den Lösungsmittelleffekt des Benzolkerns auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen (siehe Kap. 7.1.) wurde der Reaktionsverlauf in Anwesenheit von 1,037 mol/l Benzol und der üblichen Menge Chlorbenzol untersucht. Es wurden fünf Messungen gemacht, bei denen eine Mischung aus 25 ml Benzol, 10 ml Chlorbenzol und 215 ml Essigsäure mit verschiedenen Kobaltkonzentrationen in den Reaktor gefüllt wurde und etwas Stickstoff durch die Lösung geleitet wurde, um den Sauerstoff fernzuhalten. Gemessen wurde die Co^{3+} -Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit. Da kein Kobalt-II-Acetat während der Reaktion ausfiel, war



- $[\text{Co}]_{\text{ges}} = 0.231 \text{ mol/l}$
 $[\text{H}_2\text{O}] = 0.32 \text{ mol/l}$
- ▽ $[\text{Co}]_{\text{ges}} = 0.27 \text{ mol/l}$
 $[\text{H}_2\text{O}] = 0.476 \text{ mol/l}$
- ◻ $[\text{Co}]_{\text{ges}} = 0.145 \text{ mol/l}$
 $[\text{H}_2\text{O}] = 0.204 \text{ mol/l}$

Abb. 10



- $[\text{Co}]_{\text{ges}} = 0.231 \text{ mol/l}$
 $[\text{H}_2\text{O}] = 1.86 \text{ mol/l}$
- ▽ $[\text{Co}]_{\text{ges}} = 0.0867 \text{ mol/l}$
 $[\text{H}_2\text{O}] = 0.127 \text{ mol/l}$

Abb. 11

Co^{3+} -Verbrauchskurven bei Reaktion zwischen Co^{3+} und Essigsäure

$[\text{Co}^{2+}] = [\text{Co}]_{\text{ges}} - [\text{Co}^{3+}]$. Dabei ist $[\text{Co}]_{\text{ges}}$ die Konzentration des gesamten eingesetzten Kobalts. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 10 und 11 aufgetragen. Mit Hilfe des Parameterschätzprogramms wurde für die Kinetik der Ansatz

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = -k \frac{[\text{Co}^{3+}]^n}{[\text{Co}^{2+}]^m}, \quad n, m = 1, 2 \quad (5-8)$$

angepaßt. Die beste Anpassung ergab sich für

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = -k \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]^2} \quad \text{mit } k = 3,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}}, \quad (5-9)$$

sie war signifikant besser als der Geschwindigkeitsansatz von Hendriks (Gl.(5-7)).

Die in Abb. 10 und 11 eingezeichneten Kurven zeigen den aus Gl.(5-9) berechneten Reaktionsverlauf.

Wasser beeinflusst den Reaktionsverlauf nur wenig, wie ein Vergleich der Messungen mit $[\text{Co}]_{\text{ges}} = 0,231 \text{ mol/l}$ in Abb. 10 und 11 ergibt.

Bei der Auswertung der Messungen zu Toluoloxidation wurde die Reaktion zwischen Co^{3+} und Essigsäure durch die Einbeziehung von Gl.(5-9) in die Kobaltbilanz berücksichtigt.

5.5. Sättigungslöslichkeit des Kobalt-II-Acetats

Bei einigen Versuchen, in denen das meiste Co^{3+} in Co^{2+} umgesetzt wurde, stieg die Co^{2+} -Konzentration soweit an, daß rotes Kobalt-II-Acetat ausfiel. Deshalb sollte seine Sättigungslöslichkeit in der Reaktionsmischung bestimmt werden.

Alle diesbezüglichen Versuche schlugen jedoch fehl, die Co^{2+} -Konzentration über dem Niederschlag konnte nicht gemessen werden.

Ein Abfiltrieren des Niederschlags war nicht möglich, da bei geringfügiger Abkühlung unter die Reaktionstemperatur zusätzliches Kobalt-II-Acetat ausfiel. Ein Absaugen der

Lösung durch eine Fritte bei Reaktionstemperatur scheiterte daran, daß die bereits abgesaugte Flüssigkeit zu sieden begann und die Druckdifferenz über die Fritte zu klein wurde.

Die Sättigungslöslichkeit des Kobalt-II-Acetats wurde deshalb als zusätzlicher Modellparameter eingeführt und bei der Auswertung der Messungen ohne Sauerstoff mitgeschätzt.

6. Meßergebnisse und Auswertung

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs wurden Konzentrations-Zeit-Kurven von Co^{3+} , PhCHO , PhCH_2OAc und PhOOH aufgenommen. Es wurden 40 Messungen gemacht, bei denen unter sonst ähnlichen Bedingungen die Konzentrationen einzelner Spezies verändert wurden, um den Einfluß dieser Spezies auf die Reaktion zu beobachten. In Anhang 10.1. sind alle erhaltenen Meßwerte tabelliert.

In den Messungen 1 - 15 wurden die Reaktionen ohne Beteiligung von Sauerstoff untersucht, in den Messungen 16 - 40 die Reaktionen mit Sauerstoff. Es wurden mehrere Reaktionsschemata formuliert, deren kinetische Parameter angepaßt wurden. Das beste der getesteten Schemata ist in Kap. 6.1. beschrieben, die alternativen Schemata sind in Anhang 10.8. erläutert. In Kap. 6.2. und 6.3. sind die Meßergebnisse und ihre Beschreibung durch das Modell erläutert.

6.1. Das Reaktionsschema

In diesem Kapitel wird nur das vorgeschlagene Reaktionsschema dargestellt. Die experimentellen Beobachtungen und die Ergebnisse der quantitativen Auswertung, die zur Formulierung der einzelnen Schritte führten, werden in den Kapiteln 6.2. bis 7. beschrieben. Auf die Kapitel, die die entsprechenden Erläuterungen enthalten, wird jeweils verwiesen.

6.1.1. Qualitative Erläuterung des Reaktionsschemas

Das Reaktionsschema, das die beobachteten Reaktionsverläufe von allen getesteten Schemata am besten beschreibt, ist in Abb. 12 dargestellt.

Es handelt sich um eine radikalische Kettenreaktion.

Der Kettenstart erfolgt durch Reaktion von Toluol mit Co^{3+} , wobei in der Gleichgewichtsreaktion (1) ein Radikalkation gebildet wird, das mit Co^{3+} zu einem Komplex weiterreagiert (Schritt (2)) und unter Bildung eines Benzylradikals



Abb. 12 Reaktionsschema

(Schritt (3)) zerfällt (Erläuterungen siehe Kap. 6.2.1., 7.1.). Die Bildung des Radikalkations wurde von Heiba [7] vorgeschlagen; der Schritt (2) wurde von Hendriks [14] formuliert, um die quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Co^{3+} -Konzentration zu erklären. Das gebildete PhCH_2 -Radikal kann in mehrfacher Weise weiterreagieren:

- a) mit Co^{3+} in den Schritten (11) und (12) unter Bildung von Benzylacetat, das mit Co^{3+} in den Schritten (13) - (16) zu Benzaldehyd weiterreagiert (siehe Kap. 6.2.1.).
- b) mit O_2 in den Schritten (41) - (43) unter Bildung von Benzaldehyd. Die Anteile der beiden Konkurrenzreaktionen (42) und (43) hängen von der Sauerstoff- und Kobalt-III-Konzentration in der Lösung ab (siehe Kap. 6.1.2., 6.3.1., 7.2.).
- c) mit Wasser in Schritt (31) unter Bildung eines $[\text{PhCH}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}]$ -Komplexes, der ebenso wie das PhCH_2 -Radikal mit Co^{3+} (Schritt (32)) oder mit O_2 (Schritt (33)) reagieren kann (siehe Kap. 7.2.).

Benzaldehyd reagiert mit Co^{3+} unter Bildung eines PhCO -Radikals (Schritt (34) - (36)), das auf verschiedene Weise weiterreagiert:

- a) mit Co^{3+} unter Bildung von Benzoesäure (Schritte (19) - (21), siehe Kap. 6.2.1.).
- b) mit O_2 unter Bildung von Benzoesäure (Schritte (44) - (49)), wie bereits von Morimoto [9] vorgeschlagen wurde (siehe Kap. 7.2.).
- c) mit Wasser unter Bildung eines $[\text{PhCO} \cdots \text{H}_2\text{O}]$ -Komplexes (Schritt (37)), der entweder mit O_2 zum PhCO_2 -Radikal (Schritt (39)) weiterreagieren oder mit H_2O eine Kettenabbruchreaktion ausführen kann (Schritte (38) und (40), siehe Kap. 6.3.1., 7.2.).

Im Gegensatz zu Morimoto [9] wird keine Kettenabbruchreaktion durch Radikalrekombination angenommen. Ein Kettenabbruch soll nur durch Reaktion der Radikale mit Co^{3+} (Schritte (11), (19), (32)) und mit Wasser (Schritt (38)) stattfinden (siehe Kap. 7.2.).

Insgesamt wurden aus der in Kap. 2 zitierten Literatur die Schritte (1) - (12) und (41) - (49) entnommen. Die Nebenreaktionen, die zur Bildung geringer Mengen von Benzylalkohol, Benzyliden-Diacetat, Xylolen und Benzyl-dimeren führen, werden vernachlässigt (siehe Kap. 6.2.1.).

6.1.2. Quantitative Formulierung des Reaktionsschemas

In diesem Kapitel werden aus dem Reaktionsschema die Gleichungen für die Bildungsgeschwindigkeiten der Komponenten Co^{3+} , PhCHO , PhCH_2OAc , PhCOOH und H_2O hergeleitet. Die Bildungsgeschwindigkeiten sind die Komponenten des Vektors $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{c}, \mathbf{t}, \boldsymbol{\theta})$, der für die Auswertung mit Hilfe des Statistikprogramms benötigt wird (siehe Kap. 3.2.). Um die Zahl der zu bestimmenden kinetischen Konstanten klein zu halten, mußten einige vereinfachende Annahmen gemacht werden (siehe Kap. 7.2.):

- a) die Selektivität der Radikale $\text{PhCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3$ und $\text{PhCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ bezüglich der Reaktion mit Toluol und Benzaldehyd sei gleich groß.

$$\frac{k_{45} \cdot [\text{PhCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3] \cdot [\text{PhCH}_3]}{k_{46} \cdot [\text{PhCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3] \cdot [\text{PhCHO}]} = \frac{k_{48} \cdot [\text{PhCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2] \cdot [\text{PhCH}_3]}{k_{49} \cdot [\text{PhCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2] \cdot [\text{PhCHO}]} = \alpha \cdot \frac{[\text{PhCH}_3]}{[\text{PhCHO}]} \quad (6-1)$$

Der Bruchteil x_1 der Radikale $\text{PhCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3$ und $\text{PhCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$, der mit Toluol reagiert, ist

$$x_1 = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{[\text{PhCHO}]}{[\text{PhCH}_3]} + 1} \quad (6-2)$$

Mit Benzaldehyd reagiert der Bruchteil

$$1 - x_1 = \frac{1}{\alpha \cdot \frac{[\text{PhCH}_3]}{[\text{PhCHO}]} + 1} \quad (6-3)$$

- b) die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen der $\text{PhCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ - und der $\text{PhCO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Radikale mit Wasser seien gleich groß.

$$K_{31} = \frac{[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{37} = \frac{[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6-4)$$

Im folgenden seien die Konzentrationen $[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2]$ und $[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}]$ die Summe der Radikale mit und ohne Wasser.

Als freie Radikale liegt dann vor der Bruchteil

$$x_2 = \frac{1}{1 + K_{31} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6-5)$$

und mit Wasser verbunden ist der Bruchteil

$$1 - x_2 = \frac{K_{31} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6-6)$$

- c) nur die Radikale $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ und $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ sollen mit Co^{3+} oder H_2O Abbruchreaktionen vollziehen dürfen, alle anderen Radikale ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}_2$, $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}_3$, $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}_2$) sollen an Abbruchreaktionen nicht beteiligt sein (siehe Kap. 7.2.).
- d) die Konzentrationen der Radikale seien quasistationär.
- e) die Geschwindigkeitskonstanten k_{33} und k_{41} bzw. k_{39} und k_{44} seien gleich groß, die Radikal-Wasser-Komplexe sollen genauso schnell mit O_2 reagieren wie die Radikale selbst.

Die Benzylperoxy-Radikale reagieren mit Co^{2+} - und Co^{3+} -Ionen unter Bildung von Benzaldehyd (Schritte (42), (43)).

Mit Co^{2+} reagiert der Anteil

$$\begin{aligned} x_3 &= \frac{k_{42} [\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Co}^{2+}]}{k_{42} [\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Co}^{2+}] + k_{43} [\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Co}^{3+}]} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{k_{43} [\text{Co}^{3+}]}{k_{42} [\text{Co}^{2+}]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}} \end{aligned} \quad (6-7)$$

mit

$$\beta = \frac{k_{42}}{k_{43}} \quad (6-8)$$

Der Co^{3+} -Verbrauch in den Schritten (1) - (3) und (13) - (15), in denen Co^{3+} mit einem Kohlenwasserstoff reagiert, ist

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = K_1 \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot [\text{RH}] \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} \quad (6-9)$$

mit $\text{RH} = \text{Toluol, Benzylacetat}$.

Es zeigte sich aber bei der Auswertung, daß mit dem Ansatz

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = K_1 \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot [\text{RH}]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} \quad (6-10)$$

eine signifikant bessere Anpassung an die beobachteten Reaktionsverläufe erzielt wird. Da eine mechanistische Deutung hierfür aufgrund der vorliegenden Meßdaten nicht gegeben werden kann, wie in Kap. 7.1. erläutert wird, wird die von Hendriks [14] vorgeschlagene Reaktionsfolge (1) - (3) beibehalten, die weitere Rechnung jedoch mit Gl.(6-10) durchgeführt.

Aus dem vorgeschlagenen Reaktionsschema lassen sich die folgenden Bilanzgleichungen herleiten, die für Ermittlung der kinetischen Konstanten benötigt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = & - K_1 K_2 k_3 [\text{PhCH}_3]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} - k_{11} [\text{PhCH}_2] [\text{Co}^{3+}] \frac{1}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} \\ & + \left(\frac{2}{1 + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}} - 1 \right) k_{41} [\text{PhCH}_2] [\text{O}_2] - k_{32} [\text{Co}^{3+}] [\text{PhCH}_2] \frac{K_{31} [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} \\ & - 2 \cdot K_{13} K_{14} k_{15} [\text{PhCH}_2\text{OAc}]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} - K_{34} K_{35} k_{36} [\text{PhCHO}] \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} \\ & - k_{19} [\text{Co}^{3+}] [\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}] \frac{1}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} + k_{38} [\text{PhCO}] \frac{K_{31} [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} \end{aligned}$$

$$+ k_{44} [\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] - 3.11 \cdot 10^{-3} \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]^2} \quad (6-11)$$

Der letzte Term in Gl.(6-11) berücksichtigt die Reaktion zwischen Co^{3+} -Ionen und Essigsäure (siehe Kap. 5.4.).

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PhCHO}]}{dt} = & K_{13}K_{14}k_{15}[\text{PhCH}_2\text{OAc}]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} - K_{34}K_{35}k_{36}[\text{PhCHO}] \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} \\ & + k_{38}[\text{PhCO}\cdot] \frac{K_{31}[\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31}[\text{H}_2\text{O}]} + k_{41}[\text{PhCH}_2\cdot] [\text{O}_2] \\ & - k_{44}[\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] \cdot \frac{2}{1 + \alpha \frac{[\text{PhCH}_3]}{[\text{PhCHO}]}} \end{aligned} \quad (6-12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PhCH}_2\text{OAc}]}{dt} = & k_{11}[\text{PhCH}_2\cdot] [\text{Co}^{3+}] \frac{1}{1 + K_{31}[\text{H}_2\text{O}]} \\ & + k_{32}[\text{PhCH}_2\cdot] [\text{Co}^{3+}] \frac{K_{31}[\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31}[\text{H}_2\text{O}]} - K_{13}K_{14}k_{15}[\text{PhCH}_2\text{OAc}]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} \end{aligned} \quad (6-13)$$

$$\frac{d[\text{PhCOOH}]}{dt} = k_{44}[\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] + k_{19}[\text{PhCO}\cdot] [\text{Co}^{3+}] \frac{1}{1 + K_{31}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (6-14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = & - K_{13}K_{14}k_{15}[\text{PhCH}_2\text{OAc}]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} + k_{44}[\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] \\ & - k_{19}[\text{PhCO}\cdot] [\text{Co}^{3+}] \frac{1}{1 + K_{31}[\text{H}_2\text{O}]} + k_{41} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\beta} \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}} [\text{PhCH}_2\cdot] [\text{O}_2] \end{aligned} \quad (6-15)$$

Bei der Wasserbilanz wird angenommen, daß die in den Reaktionen (42) und (47) entstehenden OH^- -Ionen sofort mit Essigsäure zu Wasser weiterreagieren und daß das in den Reaktionen (18) und (21) gebildete Essigsäureanhydrid mit Wasser zu Essigsäure weiterreagiert.

$$\begin{aligned} \frac{d [\text{PhCH}_2\cdot]}{dt} = & K_1 K_2 k_3 [\text{PhCH}_3]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} - k_{11} [\text{PhCH}_2\cdot] [\text{Co}^{3+}] \frac{1}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} \\ & - k_{32} [\text{PhCH}_2\cdot] [\text{Co}^{3+}] \frac{K_{31} [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} - k_{41} [\text{PhCH}_2\cdot] [\text{O}_2] \\ & + k_{44} [\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] \cdot \frac{2}{1 + \frac{1}{\alpha} \frac{[\text{PhCHO}]}{[\text{PhCH}_3]}} \end{aligned} \quad (6-16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d [\text{PhCO}\cdot]}{dt} = & K_{34} K_{35} k_{36} [\text{PhCHO}] \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} - k_{19} [\text{PhCO}\cdot] [\text{Co}^{3+}] \frac{1}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} \\ & - k_{38} [\text{PhCO}\cdot] \frac{K_{31} [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} - k_{44} [\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] \left(1 - \frac{2}{1 + \alpha \frac{[\text{PhCH}_3]}{[\text{PhCHO}]}} \right) \end{aligned} \quad (6-17)$$

Wegen der Annahme der Quasistationarität für die Radikale werden die Gl.(6-16) und (6-17) gleich Null gesetzt und nach $[\text{PhCH}_2\cdot]$ bzw. $[\text{PhCO}\cdot]$ aufgelöst.

$$\begin{aligned} [\text{PhCH}_2\cdot] = & \left(K_1 K_2 k_3 [\text{PhCH}_3]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} + k_{44} [\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] \frac{2}{1 + \frac{1}{\alpha} \frac{[\text{PhCHO}]}{[\text{PhCH}_3]}} \right) / \\ & \left(k_{11} [\text{Co}^{3+}] \frac{1}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} + k_{32} [\text{Co}^{3+}] \frac{K_{31} [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} + k_{41} [\text{O}_2] \right) \end{aligned} \quad (6-18)$$

$$[\text{PhCO}] = \left(K_{34} K_{35} K_{36} [\text{PhCHO}] \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]^2} \right) / \left(k_{19} [\text{Co}^{3+}] \frac{1}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} + k_{38} \frac{K_{31} [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} + k_{44} [\text{O}_2] \left(1 - \frac{2}{1 + \alpha \frac{[\text{PhCH}_3]}{[\text{PhCHO}]}} \right) \right) \quad (6-19)$$

Für Toluol läßt sich keine Bilanzgleichung aufstellen, da vom Gasstrom ca. 0,02 mol/l h Toluol aus dem Reaktor ausgetragen wurden, die nicht mit einer genügenden Genauigkeit erfaßt werden konnten (siehe Kap. 4.4.). Auf die Anpassung einer Modellaussage an die gemessenen Toluolkonzentrationen wurde deshalb verzichtet. Durch die Punkte der Konzentrations-Zeit-Messungen für Toluol wurde eine Parabel dritter Ordnung gelegt, deren Koeffizienten an Stelle der Toluol-Meßwerte bei der Parameterschätzung benutzt wurden, um eine numerische Integration der Gleichungen (6-11) bis (6-15) zu ermöglichen.

Bei der Berechnung der Sauerstoffkonzentration muß eine Bilanz für Gas- und Flüssigphase erstellt werden. In Kap. 5.2. wurde der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Flüssigphase und dem Konzentrationsgradienten im Film an der Phasengrenze erläutert.

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]^* - \frac{r}{a \cdot k_L} \quad (6-20)$$

$$[\text{O}_2]^* = \frac{c_{\text{O}_2, \text{Gasraum}}}{H_e} \quad (6-21)$$

Bei der Berechnung der Sauerstoffkonzentration im Gasraum muß berücksichtigt werden, daß ein Teil des Sauerstoffs durch Reaktion verbraucht wird. Zum Erstellen einer Sauerstoffbilanz (siehe Abb. 13) wird angenommen, daß sich das Dampfdruckgleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gasphase sofort eingestellt hat, nachdem das eingeblasene

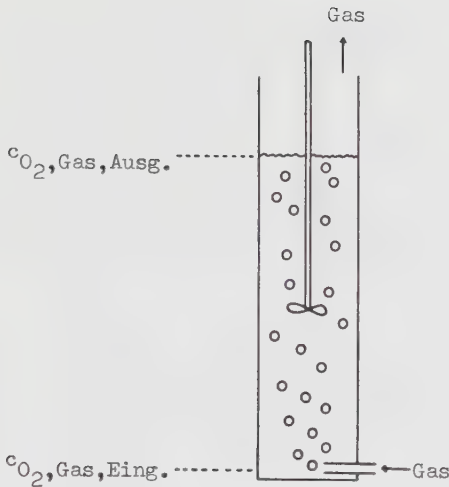


Abb. 13 Sauerstoffbilanzierung
im Reaktor

Gas das Gaseinlaßrohr verlassen hat.
Die Konzentration des Sauerstoffs im Gasraum direkt nachdem eine Gasblase das Einlaßrohr verlassen hat, sei $c_{O_2, Gas, Eing.}$, die Konzentration des Sauerstoffs an der Oberseite der Flüssigkeitssäule sei $c_{O_2, Gas, Ausg.}$ (siehe Abb. 13). Dann gilt die folgende Bilanz:

$$\dot{V}_{\text{Flüssigkeit}} \cdot r_{O_2} = \dot{V}_{\text{Gas}} \cdot (c_{O_2, \text{Gas, Eing.}} - c_{O_2, \text{Gas, Ausg.}}) \quad (6-22)$$

Da bei allen Versuchen weniger als 10 % des durch den Reaktor geblasenen Sauerstoffs wegreakieren, ist für die Gasphasenkonzentration des Sauerstoffs folgende Näherung zulässig:

$$\begin{aligned} c_{O_2, \text{Gas}} &= c_{O_2, \text{Gas, Eing.}} - \frac{1}{2} \cdot (c_{O_2, \text{Gas, Eing.}} - c_{O_2, \text{Gas, Ausg.}}) \\ &= c_{O_2, \text{Gas, Eing.}} - \frac{1}{2} \frac{\dot{V}_{\text{Fl.}} \cdot r_{O_2}}{\dot{V}_{\text{Gas}}} \end{aligned} \quad (6-23)$$

Aus Gl.(6-20) - (6-23) erhält man

$$[O_2] = \frac{1}{He} \left(c_{O_2, Gas, Eing.} - \frac{1}{2} \frac{V_{Fl.} \cdot r_{O_2}}{\dot{V}_{Gas}} \right) - \frac{r_{O_2}}{a \cdot k_L} \quad (6-24)$$

Für r_{O_2} ergibt sich aus dem vorgeschlagenen Reaktionsschema

$$r_{O_2} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{\beta} \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}} \right) \cdot k_{41} [PhCH_2][O_2] + k_{44} [PhCO\cdot][O_2] \quad (6-25)$$

Wenn man die Gleichungen (6-18), (6-19) und (6-25) in (6-24) einsetzt, erhält man eine Gleichung dritten Grades bezüglich der Sauerstoffkonzentration, die mit Hilfe der Formel von Cardan [29] gelöst werden kann.

Die Annahme der Quasistationarität für die Radikale bedeutet, daß einige der kinetischen Konstanten nicht einzeln, sondern nur als Quotienten bestimmt werden können. Das Reaktionsschema wird durch zehn kinetische Parameter charakterisiert, die in der Reihenfolge ihrer Numerierung im Parameterschätzprogramm aufgeführt seien:

$$K_1 K_2 k_3, \frac{k_{11}}{k_{41}}, K_{13} K_{14} k_{15}, \frac{k_{19}}{k_{44}}, K_{34} K_{35} k_{36}, \frac{k_{45}}{k_{46}}, K_{31}, \frac{k_{38}}{k_{44}},$$

$$\frac{k_{32}}{k_{41}} \text{ und } \frac{k_{42}}{k_{43}}.$$

Ferner muß die Sättigungskonzentration des Kobalt-II-Acetats als elfter Modellparameter mitgeschätzt werden, da sie nicht gemessen werden konnte (siehe Kap. 5.5.).

6.2. Messungen ohne Sauerstoff

6.2.1. Reaktionsverlauf

In den Messungen 1 - 15 wurden die Reaktionen ohne Beteiligung von Sauerstoff untersucht, bei denen aus Toluol und Co^{3+} Benzylacetat und in geringeren Mengen Benzaldehyd und Benzoesäure entstehen. Die Messungen lassen sich in Gruppen zusammenfassen, bei denen unter sonst ähnlichen Bedingungen nur der Anfangswert für die Kobaltkonzentration verändert wurde (Messungen 1,2,3,10), der Anfangswert für Toluol (Messungen 1,3,5,6,9), für Benzylacetat (Messungen 3,7), für Benzaldehyd (Messungen 3,8) und für Wasser (Messungen 1,3,11 - 15). Dieses Meßprogramm sollte die Anteile der einzelnen Spezies an der Reaktion verdeutlichen.

Die Meßwerte sind in Anhang 10.1. tabelliert, die ersten dreizehn Messungen sind außerdem in den Abbildungen 14 - 17 dargestellt. Die eingezeichneten Punkte sind die Meßpunkte, die Kurven zeigen den vom Modell vorhergesagten Reaktionsverlauf. $[\text{Co}]_{\text{ges}}$ ist die Konzentration des gesamten eingesetzten Kobalts, die angegebene Wasserkonzentration ist die Konzentration des Wassers in der Lösung bei Reaktionsbeginn. $x_{\text{O}_2, \text{Gas}}$ ist der Sauerstoffanteil im eingeblasenen Gas vor Eintritt in den Reaktor.

An den zur Zeit $t = 0$ bereits gebildeten Reaktionsprodukten Benzylacetat, Benzaldehyd und Benzoesäure ist zu erkennen, daß ein Teil des eingesetzten Kobalt-III-Acetats (ca. 10 - 20 %) bereits während der Aufheizperiode der Reaktionsmischung abreagiert. Nur bei den Messungen 7 und 8 wurden zu Beginn Benzylacetat bzw. Benzaldehyd in die Lösung gegeben.

Wasser hat auf den Verlauf der Reaktion zwischen Toluol und Co^{3+} im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß. Bei den hohen Wasserkonzentrationen von 1,21 mol/l und 2,85 mol/l in den Messungen 14 und 15 wird lediglich die Reaktion zwischen Co^{3+} und Essigsäure etwas beschleunigt (siehe

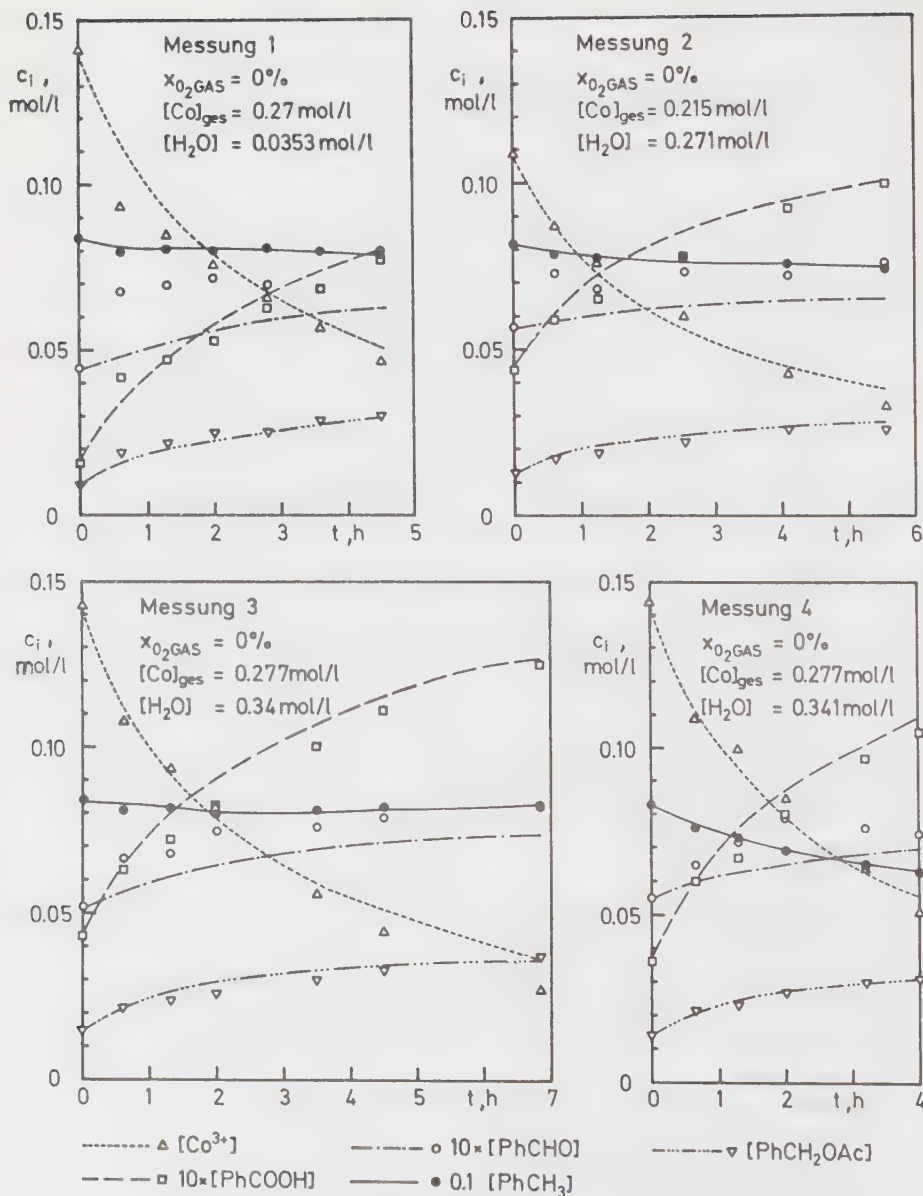


Abb. 14 Reaktionsverlauf in Abwesenheit von Sauerstoff

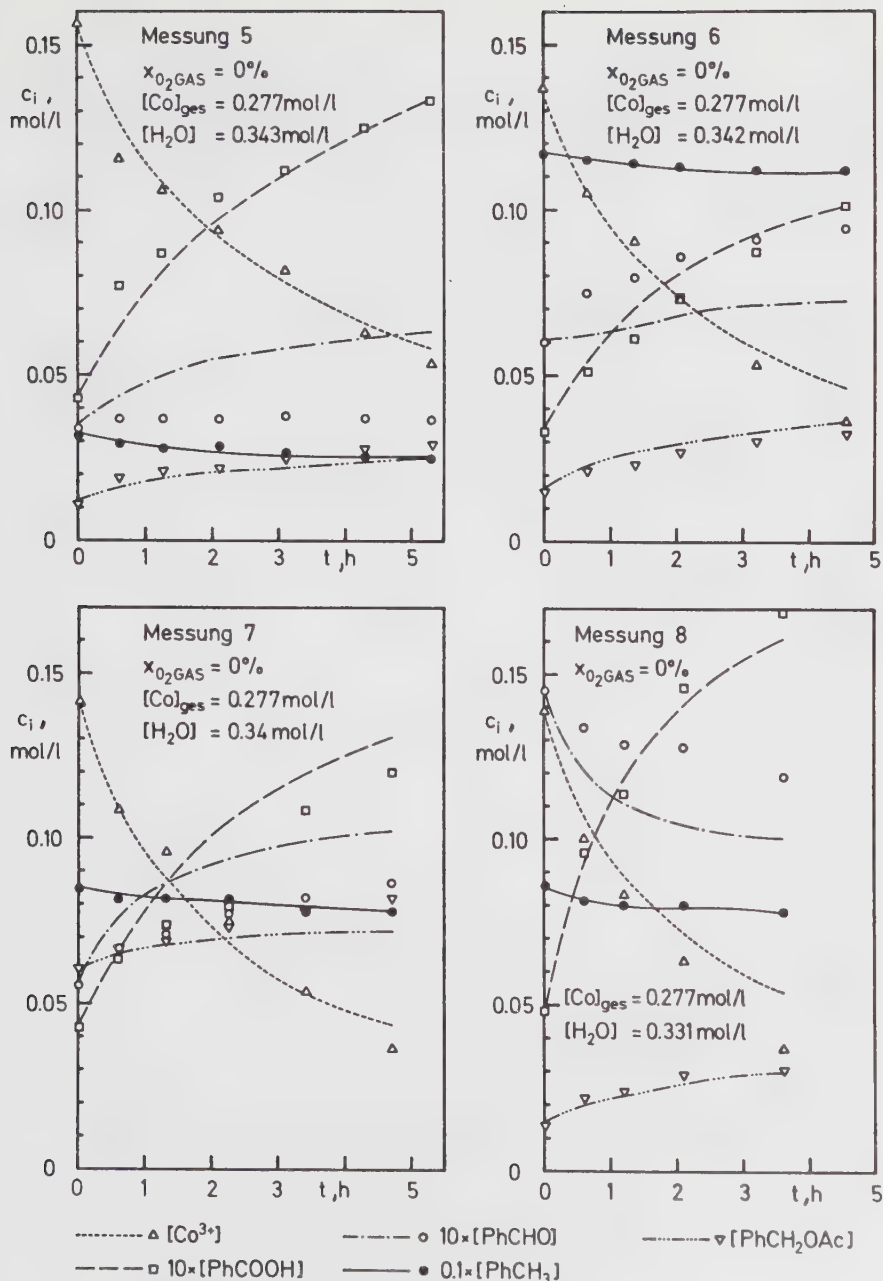


Abb. 15 Reaktionsverlauf in Abwesenheit von Sauerstoff

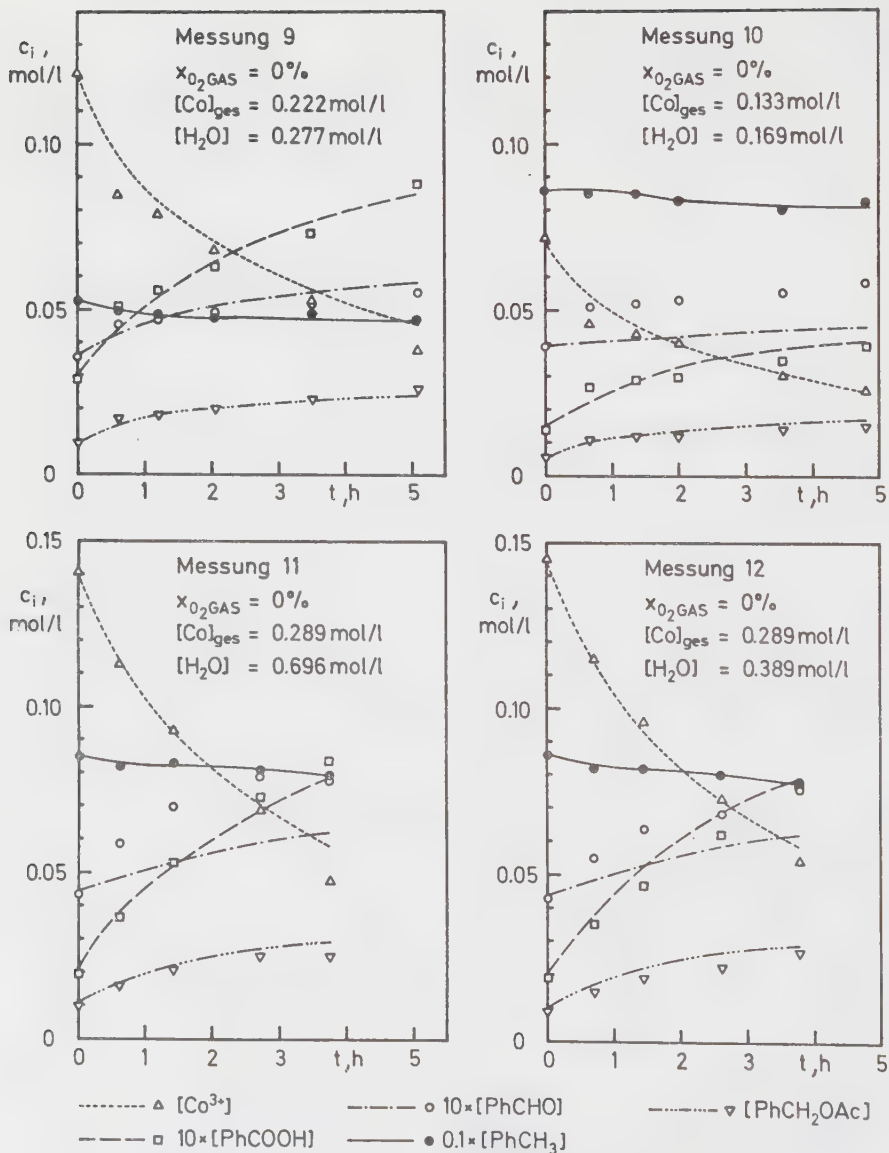


Abb. 16 Reaktionsverlauf in Abwesenheit von Sauerstoff

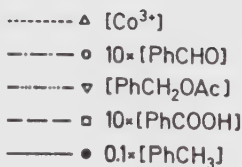
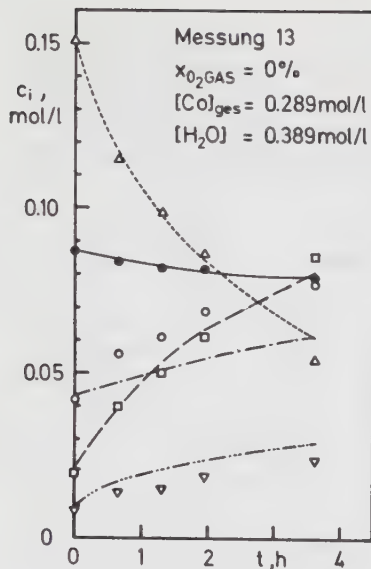


Abb. 17 Reaktionsverlauf in Abwesenheit von Sauerstoff

auch Kap. 5.4.), ohne daß die Bildungsgeschwindigkeit der übrigen Produkte beeinflußt wird. Die Messungen 14 und 15 wurden deshalb nicht in die quantitative Auswertung einbezogen.

Zusätzlich wurde die Reaktion von Benzylacetat mit Co^{3+} untersucht, um nachzuweisen, daß Benzaldehyd und Benzoesäure aus Benzylacetat entstehen, wie in den Reaktionsschritten (13) - (21) und (34) - (36) gefordert wird. Es zeigte sich, daß zugegebenes Benzol einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat (siehe Abb. 18). Bei Abwesenheit von Benzol wird etwa gleichviel Benzoesäure und Benzyliden-Diacetat gebildet, bei Anwesenheit von 1,024 mol/l Benzol wird doppelt soviel Benzoesäure gebildet wie Benzyliden-Diacetat. Benzyliden-Diacetat entsteht wahrscheinlich aus dem in Reaktionsschritt (15) gebildeten $PhCHOAc$ -Radikal:

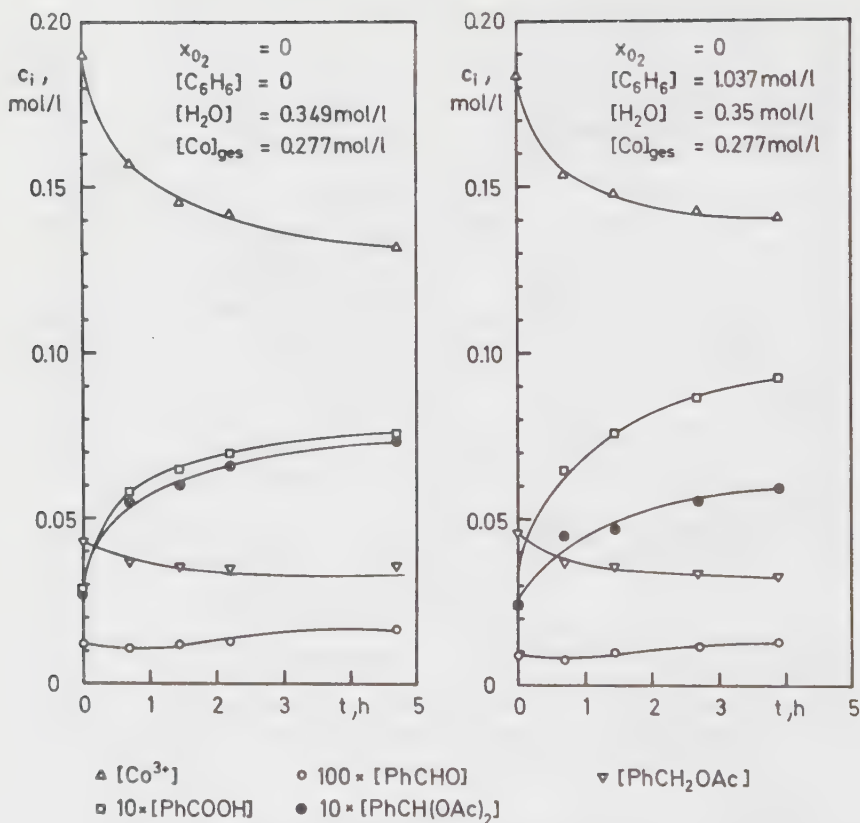
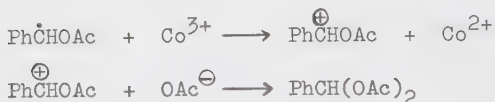


Abb. 18 Reaktion zwischen Kobalt-III-Acetat und Benzylacetat



Bei der Reaktion zwischen Toluol und Kobalt-III-Acetat, bei der Benzylacetat und Co^{3+} in geringerer Konzentration vorliegen, wird wesentlich weniger Benzyliden-Diacetat gebildet. Ähnlich wie das Benzol scheint auch das Toluol die Benzyliden-Diacetat-Bildung gegenüber der Benzoesäurebildung zu unterdrücken. In Messung 7, bei der die Benzylacetatkonzentration am größten ist, wurden nur etwa 0,0008 mol/l

Benzyliden-Diacetat entsprechend 1 % des Co^{3+} -Umsatzes gebildet. Die Benzyliden-Diacetat-Bildung wurde deshalb nicht im Reaktionsschema berücksichtigt.

Weiterhin wurde in sehr geringem Maße ein Benzylidimeres gebildet, wie es auch schon von Heiba [7] und Hendriks [14] unter gleichen Reaktionsbedingungen und von Davidson und Triggs [24] bei der Reaktion von Toluol mit Pd^{2+} , Pt^{2+} und Au^{3+} in Essigsäure beobachtet worden war. Da die Dimeren-Bildung 0,001 mol/l in 4 h entsprechend 1 % des umgesetzten Co^{3+} nicht überstieg, wurde sie im Reaktionsschema nicht berücksichtigt. Bei dem Benzylidimeren handelt es sich nicht um 1,2-Diphenyläthan, das im Gaschromatographen eine geringfügig andere Retentionszeit hat als das nicht identifizierte Benzylidimere.

Die Bildung von ca. 0,0005 mol/l Benzylalkohol und weniger als 0,00015 mol/l Xylolen als Nebenprodukte wurde ebenfalls vernachlässigt.

Beim Zusammengeben von Benzoesäureanhydrid und Essigsäure entstanden bei Raumtemperatur Benzoesäure und Essigsäureanhydrid, was als Stütze für Reaktion (21) zu werten ist.

6.2.2. Quantitative Auswertung

Für den Fall, daß im System kein Sauerstoff vorhanden ist, vereinfacht sich das Reaktionsschema von Abb. 12 erheblich. Es wird nur noch der linke Ast des Schemas durchlaufen, die Reaktionen (1) - (21) und (31), (32), (34) - (38), (40). Da die Wasserkonzentration auf den Reaktionsverlauf keinen Einfluß hat, wird Reaktion (38) in der folgenden Auswertung gegenüber Reaktion (19) vernachlässigt. Reaktion (38) wurde ins Schema aufgenommen, um über eine zusätzliche Kettenabbruchreaktion den Wassereinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation mit Sauerstoff zu beschreiben. Die Reaktionsfolge (38), (40) trägt nicht zum Co^{3+} -Umsatz bei, und die Auswertung der Messungen mit Sauerstoff zeigt, daß der Schritt (38) viel weniger zum Verbrauch der $\text{PhCO}\cdot$ -Radikale beiträgt als Schritt (19) (siehe Anhang 10.5.). Durch eine Vernachlässigung der Reaktion (38)

ergibt sich also kein Hindernis für einen Vergleich der Schätzwerte für die Konstanten $K_1K_2k_3$, $K_{13}K_{14}k_{15}$ und $K_{34}K_{35}k_{36}$, die sowohl in der Auswertung der Messungen ohne O_2 als auch in der Auswertung der Messungen mit O_2 bestimmt werden.

Unter der Annahme, daß die Radikal-Bildungs-Reaktionen (3), (15) und (36) für die jeweilige Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit Co^{3+} geschwindigkeitsbestimmend sind, ergeben sich folgende Bilanzgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d[Co^{3+}]}{dt} = & - 2 \cdot K_1K_2k_3 [PhCH_3]^{1/2} \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]} - 2 \cdot K_{34}K_{35}k_{36} [PhCHO] \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]} \\ & - 2 \cdot K_{13}K_{14}k_{15} [PhCH_2OAc]^{1/2} \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]} - 3,11 \cdot 10^{-3} \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]^2} \quad (6-26) \end{aligned}$$

Der letzte Term in Gl.(6-26) berücksichtigt die Reaktion zwischen Co^{3+} -Ionen und Essigsäure (siehe Kap. 5.4.).

$$\frac{d[PhCHO]}{dt} = K_{13}K_{14}k_{15} [PhCH_2OAc]^{1/2} \cdot \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]} - K_{34}K_{35}k_{36} [PhCHO] \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]} \quad (6-27)$$

$$\frac{d[PhCH_2OAc]}{dt} = K_1K_2k_3 [PhCH_3]^{1/2} \cdot \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]} - K_{13}K_{14}k_{15} [PhCH_2OAc]^{1/2} \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]} \quad (6-28)$$

$$\frac{d[PhCOOH]}{dt} = K_{34}K_{35}k_{36} [PhCHO] \frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]} \quad (6-29)$$

Wie in Kap. 3.2. erläutert, wurde für diese Bilanzgleichungen das modellspezifische Unterprogramm geschrieben, das für die Parameterschätzung benötigt wird. Es ist in Anhang 10.2.2. dokumentiert.

Die vier Modellparameter sind $K_1K_2k_3$, $K_{13}K_{14}k_{15}$, $K_{34}K_{35}k_{36}$ und die Sättigungslöslichkeit des Kobalt-II-Acetats.

Ergebnis: die beste Kurvenanpassung ergab sich für

$$K_1K_2k_3 = 0,161 \pm 0,002 \frac{1^{0,5}}{\text{mol}^{0,5} \cdot \text{h}} \quad ,$$

$$K_{13}K_{14}k_{15} = 0,302 \pm 0,005 \frac{1^{0,5}}{\text{mol}^{0,5} \cdot \text{h}} \quad ,$$

$$K_{34}K_{35}k_{36} = 6,22 \pm 0,11 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{h}} \quad \text{und}$$

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{Sättigung}} = 0,176 \pm 0,005 \frac{\text{mol}}{1} \quad .$$

Die angegebene Standardabweichung der Parameter beträgt 1,5 - 3 % der Parameterwerte.

In Anhang 10.3.1. ist der vom Parameterschätzprogramm gelieferte Ausdruck erläutert. In den Abbildungen 14 - 17 sind die vom Modell vorhergesagten Reaktionsverläufe für die Konzentrationen von Co^{3+} , PhCHO , PhCH_2OAc und PhCOOH zusammen mit den Meßpunkten eingezeichnet. Die Linien, die die Meßpunkte der Toluolkonzentration verbinden, sind keine Modellkurven, sondern die Parabeln dritter Ordnung, die durch die Meßpunkte gelegt wurden um eine numerische Integration der Gleichungen (6-26) - (6-29) zu ermöglichen (siehe Kap. 6.1.2.).

In einem F-Test (siehe Anhang 10.6. und Tab. 3) wurde die Varianz $s_{r,i}^2$ der Abweichungen zwischen Modell und Meßwerten für die Komponente i mit der Varianz $s_{e,i}^2$ der Konzentrations-Zeit-Messungen verglichen.

Die Varianz der Abweichungen zwischen Modell und Meßwerten ist signifikant größer als als die Varianz der Konzentrations-Zeit-Messungen. Die Gründe hierfür werden in Kap. 7 diskutiert.

Das bisher beschriebene Reaktionsschema hat sich als das beste von mehreren getesteten Schemata erwiesen.

	Co ³⁺	PhCHO	PhCH ₂ OAc	PhCOOH
s _{r,i} ²	0,00557	0,0572	0,0123	0,00529
s _{e,i} ²	0,0033	0,00266	0,00255	0,00256
$\frac{s_{r,i}^2}{s_{e,i}^2}$	16,8	21,5	4,82	2,07
Signifikanzniveau 95 % : F(63,50) = 1,55				

Tab. 3 Vergleich der Varianzen der Modellabweichungen mit den Varianzen der Meßfehler, F-Test

Im folgenden seien die Ergebnisse der Kurvenanpassung für die neun besten kinetischen Ansätze aufgeführt. In Anhang 10.8. ist erläutert, inwieweit sich die alternativen Reaktionsschemata von dem in Kap. 6.1. beschriebenen unterscheiden. Das bisher beschriebene Reaktionsschema hat die Modellnummer 15. Die Gleichungen (6-26) - (6-29) bestehen aus drei verschiedenen Termen, die die Reaktionen von Toluol, Benzaldehyd und Benzylacetat mit Kobalt beschreiben. Die einzelnen Modelle unterscheiden sich nur in den Exponenten der Konzentrationen. In Tabelle 4 werden die Varianzen der Modellabweichungen der einzelnen Modelle mit der Varianz der Modellabweichungen des besten Modells in einem F-Test verglichen (siehe Anhang 10.7.).

Der Unterschied der Varianzen der Modellabweichungen von Modell 15 und 16 ist nicht signifikant. Deshalb kann aufgrund der vorliegenden Messungen keine Aussage darüber gemacht werden, ob der Ansatz

$$\frac{d[\text{PhCHO}]}{dt} = -K_{34}K_{35}^kK_{36}[\text{PhCHO}]^m \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} \dots\dots$$

mit m = 1 eine bessere Kurvenanpassung ergibt als mit m = 0,5 . Da alle zitierte Literatur (siehe Kap. 2.1.) für den Angriff von Co³⁺ auf Benzaldehyd die Reaktionsordnung 1 in Bezug auf Benzaldehyd beobachtet hat, wird diese Formulierung beibehalten. Alle anderen Modelle

Modell- nummer	const · [RH] · $\frac{m \cdot [Co^{3+}]^n}{[Co^{2+}]^p}$		$\frac{s_{r,i}^2}{s_{r,i,Modell\ 15}^2}$	
	RH = PhCH ₃	RH = PhCH ₂ OAc	RH = PhCHO	i = PhCOOH i = PhCH ₂ OAc i = PhCOOH
10	m=0,5 n=2 p=1	m=1 n=2 p=0	m=1 n=1 p=0	1,33 1,45 1,51 3,13
11	m=1 n=2 p=1	m=1 n=2 p=1	m=1 n=1 p=0	1,69 1,27 2,53 3,02
12	m=1 n=1 p=1	m=1 n=1 p=1	m=1 n=1 p=0	3,21 1,21 2,85 3,11
13	m=0,5 n=2 p=1	m=0,5 n=2 p=1	m=1 n=1 p=0	1,12 1,22 1,06 2,01
14	m=0,5 n=2 p=1	m=0,5 n=2 p=1	m=1 n=1 p=1	1,62 1,29 0,99 1,86
15	m=0,5 n=2 p=1	m=0,5 n=2 p=1	m=1 n=2 p=1	1 1 1 1
16	m=0,5 n=2 p=1	m=0,5 n=2 p=1	m=0,5 n=2 p=1	1,03 0,97 1,00 1,32
17	m=1 n=2 p=1	m=1 n=2 p=1	m=1 n=2 p=1	1,51 1,23 2,53 1,26
18	m=1 n=1 p=0	m=1 n=1 p=0	m=1 n=1 p=0	3,37 1,24 2,68 3,07
Signifikanzniveau 95 % : F(63,63) = 1,51				

Tab. 4 Vergleich der verschiedenen getesteten Modelle, F-Test

zeigen bei mindestens einer Komponente eine signifikant schlechtere Anpassung. Die beste Kurvenanpassung ergibt sich für das Modell 15, bei dem der Angriff der Co^{3+} -Ionen auf die Kohlenwasserstoffe nach der Kinetik

$$r = k [\text{RH}]^m \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]}$$

mit $m = 0,5$ für $\text{RH} = \text{PhCH}_3, \text{PhCH}_2\text{OAc}$
und $m = 1$ für $\text{RH} = \text{PhCHO}$ erfolgt.

6.3. Messungen mit Sauerstoff

6.3.1. Reaktionsverlauf

In den Messungen 16 - 40 wurden die Reaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff untersucht. Bei den Messungen 16 - 25 wurde in der Hauptsache der Sauerstoffanteil des Gases variiert, vor Eintritt in den Reaktor betrug er 0,26 %, 0,52 %, 0,98 %, 2,02 %, 4,5 %, 10,2 %, 20 %, 50 % und 100 %. Bei Reaktionsbeginn lag die Wasserkonzentration zwischen 0,04 und 0,09 mol/l und die Kobalt-III-Konzentration zwischen 0,11 und 0,14 mol/l. Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Sauerstoffkonzentration ist in den Abbildungen 19 und 20 dargestellt. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Gasraum wird die Benzylacetatbildung geringer und die Benzaldehyd- und die Benzoessäurebildung nehmen zu.

Bei reinem Sauerstoff erfolgt die Benzaldehydbildung so rasch, daß sich nach einer gewissen Zeit ein stationärer Zustand einstellt, bei dem die Verhältnisse $[\text{PhCHO}] / [\text{PhCH}_3]$ und $[\text{Co}^{3+}] / [\text{Co}^{2+}]$ konstant sind.

In den Messungen 26 - 31 wurde hauptsächlich die Kobaltkonzentration variiert, der Sauerstoffanteil im Gas betrug 100 % und die Wasserkonzentration bei Reaktionsbeginn 0,1 - 0,5 mol/l. In kleinerem Maßstab wurde die Anfangskonzentration von Benzaldehyd verändert. In Abb. 21 ist zu erkennen, daß eine Erhöhung der Kobaltkonzentration eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Nach Einstellung des stationären Zustands, die umso schneller erfolgt, je höher die Kobaltkonzentration ist, nimmt die Bildungs-

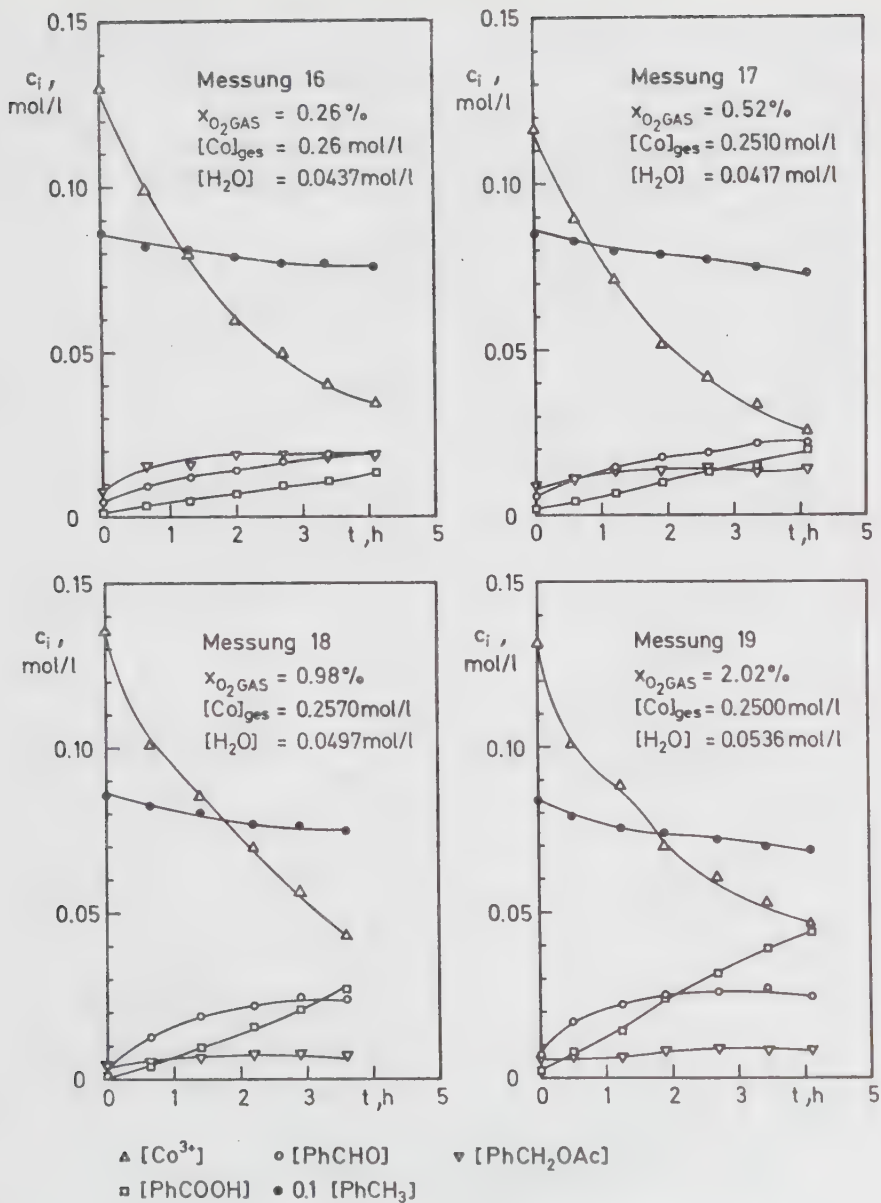
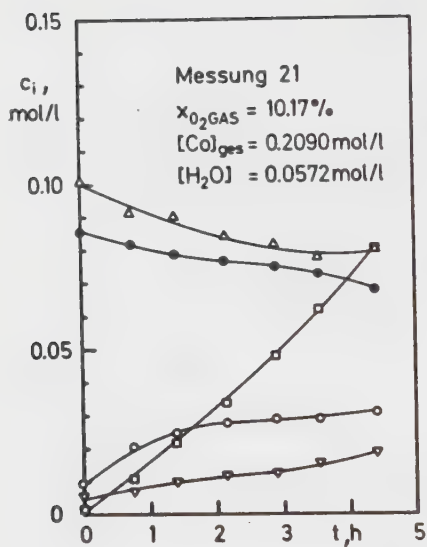


Abb. 19 Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den Reaktionsverlauf



- ▲ $[Co^{3+}]$
- $[PhCHO]$
- ▼ $10 \cdot [PhCH_2OAc]$
- $[PhCOOH]$
- ◆ $0.1 \cdot [PhCH_3]$

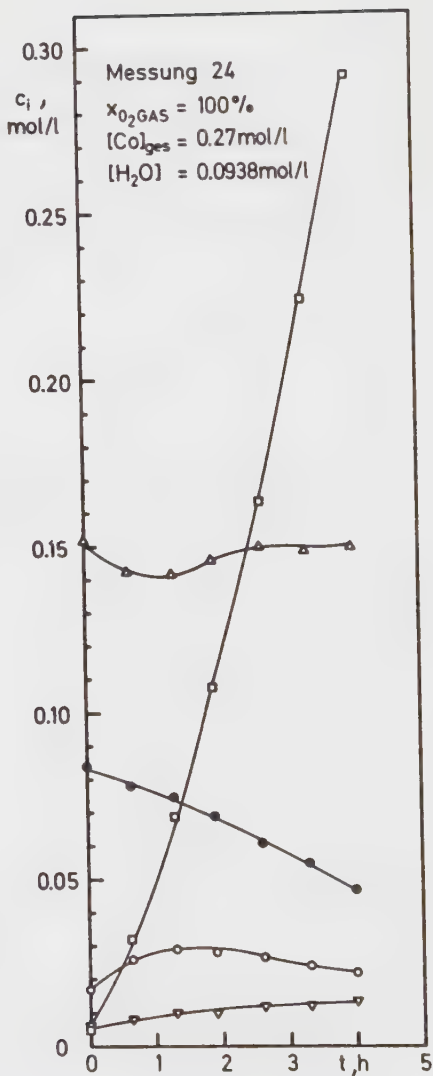
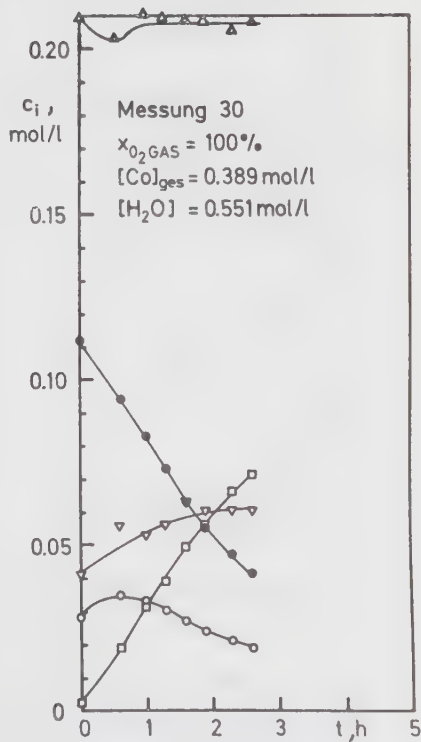
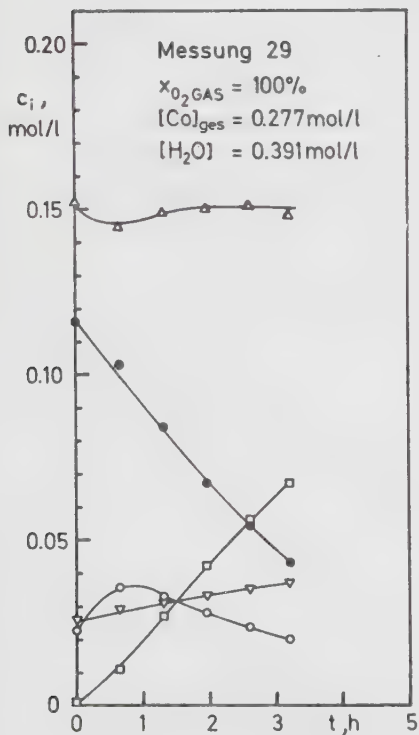
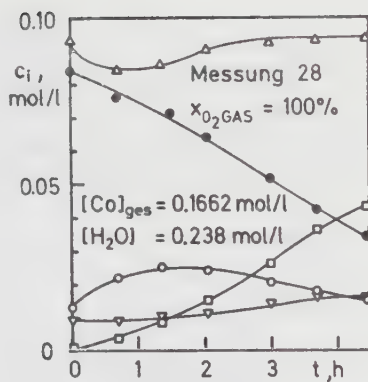
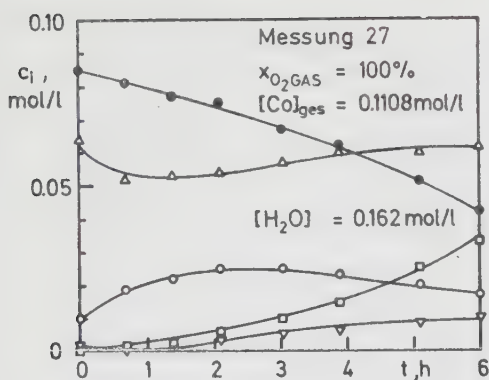
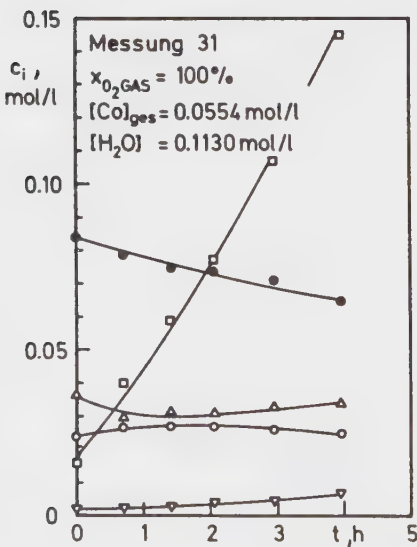
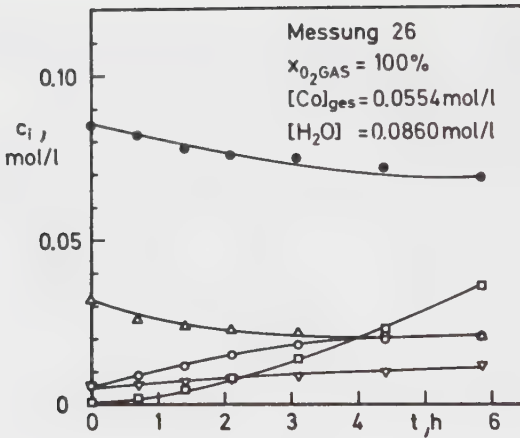


Abb. 20 Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den Reaktionsverlauf



$\Delta [Co^{3+}]$ $\circ [PhCHO]$ $\nabla 10 \times [PhCH_2OAc]$
 $\square 0.1 \times [PhCOOH]$ $\bullet 0.1 \times [PhCH_3]$

Abb. 21 Einfluß der Kobaltkonzentration auf den Reaktionsverlauf



- △ $[Co^{3+}]$
- $[PhCHO]$
- ▽ $10 \cdot [PhCH_2OAc]$
- $[PhCOOH]$
- $0.1 \cdot [PhCH_3]$

Abb. 22 Einfluß des Benzaldehyds auf den Reaktionsverlauf

geschwindigkeit der Benzoesäure stark zu. Dies wird auf die Wirkung des Benzaldehyds als Kooxidator zurückgeführt. Deutlich sichtbar ist die Wirkung des Benzaldehyds beim Vergleich der Messungen 26 und 31 in Abb. 22. Bei Messung 31, bei der zu Anfang $0,024 \text{ mol/l}$ Benzaldehyd zugegeben worden war, wurde während der ersten zwei Stunden zehnmal

mehr Benzoesäure gebildet als bei Messung 26 . Die Anfangskonzentrationen von Toluol und Kobalt waren bei beiden Messungen gleich.

Bei den Messungen 32 - 40 wurde die Wasserkonzentration der Reaktionslösung zwischen 0,1 und 3 mol/l variiert. Der Sauerstoffanteil im Gas vor Eintritt in den Reaktor betrug 100 %, die Kobalt-III-Konzentration 0,09 - 0,12 mol/l. Die Wasserkonzentration hat großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In Abb. 23 ist die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von Benzoesäure von der Wasserkonzentration dargestellt. Die Bildungsgeschwindigkeit der Benzoesäure wurde durch graphische Differentiation der Konzentrations-Zeit-Kurven verschiedener Messungen bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen erhalten (siehe Anhang 10.4.). Die Zugabe geringer Wassermengen beschleunigt die Reaktion, im Bereich von 0,8 - 1,5 mol/l hat das Wasser wenig Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und bei mehr als 1,5 mol/l Wasser wird die Reaktion vom Wasser gehemmt.

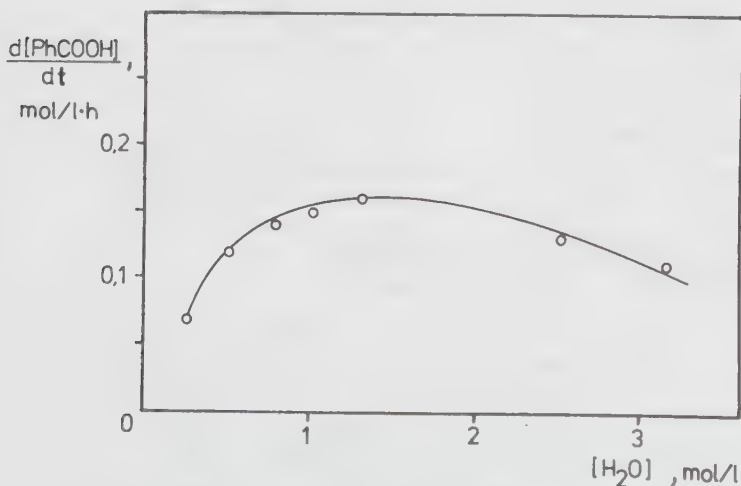


Abb. 23 Einfluß des Wassers auf die Bildungsgeschwindigkeit der Benzoesäure

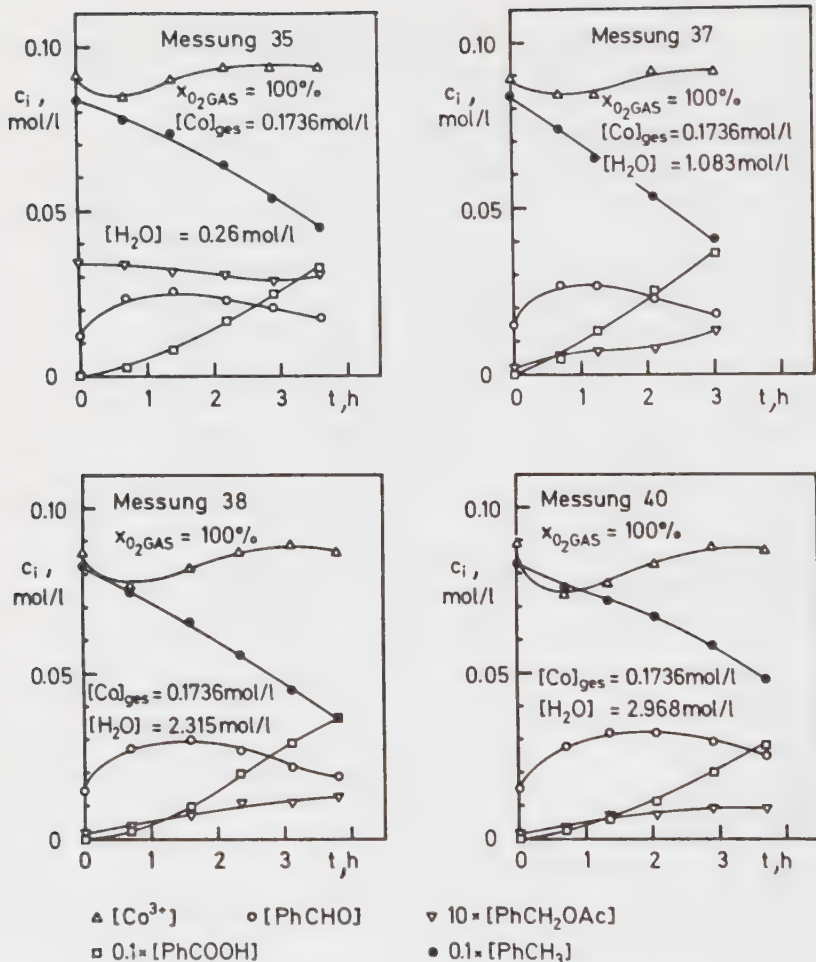


Abb. 24 Einfluß der Wasserkonzentration auf den Reaktionsverlauf

In Abb. 24 sind mehrere Messungen dargestellt, deren Toluol- und Kobaltkonzentrationen bei Reaktionsbeginn gleich groß waren. Die Wasserkonzentration bei Reaktionsbeginn variierte zwischen 0,26 und 2,97 mol/l.

Das Verhältnis $\left(\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{3+}] + [Co^{2+}]} \right)$ stat.Zust. hat bei

$[H_2O] = 0,1 \text{ mol/l}$ den Wert 0,55 und bei $[H_2O] = 3 \text{ mol/l}$ den Wert 0,5.

Das Verhältnis $\left(\frac{[PhCHO]}{[PhCH_3]} \right)_{\text{stat.Zust.}}$ ist ebenfalls von

der Wasserkonzentration abhängig, es ist 0,044 bei

$[H_2O] = 0,1 \text{ mol/l}$ und 0,05 bei $[H_2O] = 3 \text{ mol/l}$.

Der Einfluß des Wassers ist auch im Reaktionsverlauf der Messung 24 (siehe Abb. 20) zu erkennen. Der stationäre Zustand hatte sich nach 1,3 h eingestellt. Wegen des gebildeten Wassers wurde die Benzoesäure-Bildungsgeschwindigkeit immer größer, obwohl nach 4 h die Toluolkonzentration von 0,84 mol/l auf 0,47 mol/l abgesunken war. Mit einer Wasserkonzentration von 0,094 mol/l zur Zeit $t = 0$ spielte sich der Reaktionsverlauf auf der linken Hälfte der Kurve von Abb. 23 ab.

6.3.2. Quantitative Auswertung

Bei den Messungen mit Sauerstoff erfolgte die Schätzung aller zehn Parameter des Reaktionsschemas, wie es in Kap. 6.1.2. beschrieben ist. Das entsprechende modell-spezifische Programm ist in Anhang 10.2.3. dokumentiert. Da nur bei den fünf Messungen mit weniger als 5 % O_2 im Gas Kobalt-II-Acetat ausfiel, wurde die Sättigungskonzentration des Kobalt-II-Acetats von der Auswertung der Messungen ohne Sauerstoff übernommen. Die drei anderen Geschwindigkeitskonstanten, die bei der Auswertung der Messungen ohne O_2 bestimmt worden waren, wurden wieder in das Parameterschätzverfahren einbezogen.

Eine Kurvenanpassung für alle Messungen mit O_2 war nicht möglich. Die Standardabweichung zwischen Modell und Meßwerten lag zwischen 20 % für Co^{3+} und 40 % für $PhCOOH$. Deshalb wurde untersucht, ob das Reaktionsschema in der Lage ist, einen Teilbereich der Messungen zu beschreiben.

Der erste untersuchte Teilbereich waren die Messungen 16 - 25, die alle einen Wassergehalt von weniger als 0,1 mol/l bei Reaktionsbeginn hatten und bei denen in der

Hauptsache die Sauerstoffkonzentration variiert wurde.

Auch hier war eine Anpassung nicht möglich.

Der zweite untersuchte Teilbereich waren die Messungen 28 - 30 und 32 - 40, die alle einen Wassergehalt über 0,24 mol/l bei Reaktionsbeginn hatten und bei denen reiner Sauerstoff in der Gasphase vorhanden war. Hier war eine mäßig gute Anpassung möglich.

Ergebnis:

$$K_1 K_2 K_3 = 0,143 \pm 0,012 \frac{10,5}{\text{mol} \cdot 0,5 \cdot \text{h}}, \quad \frac{k_{11}}{k_{41}} = (1,20 \pm 0,32) \cdot 10^{-3},$$

$$K_{13} K_{14} k_{15} = 0,150 \pm 0,014 \frac{10,5}{\text{mol} \cdot 0,5 \cdot \text{h}}, \quad \frac{k_{19}}{k_{44}} = 0,044 \pm 0,01,$$

$$K_{34} K_{35} k_{36} = 7,15 \pm 0,56 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{h}}, \quad \frac{k_{45}}{k_{46}} = 0,0407 \pm 0,0009,$$

$$K_{31} = 19,7 \pm 4,6 \frac{1}{\text{mol}}, \quad \frac{k_{38}}{k_{44}} = (3,23 \pm 0,29) \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{1},$$

$$\frac{k_{32}}{k_{41}} = (1,38 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}, \quad \frac{k_{42}}{k_{43}} = 0,341 \pm 0,013.$$

Die angegebene Standardabweichung der Parameter liegt zwischen 2 und 27 % der Parameterwerte.

Die mit Hilfe des Modells berechneten Reaktionsverläufe und die relativen Abweichungen bezogen auf die Meßwerte sind in Anhang 10.3.2. aufgeführt. Einige dieser Kurven sind in den Abbildungen 25 und 26 dargestellt.

In Abb. 25 ist zu erkennen, daß das Modell den Reaktionsverlauf vor und nach Einstellen des stationären Zustands qualitativ zu beschreiben vermag.

Ebenso wie bei den Messungen ohne Sauerstoff ist auch hier die Varianz der Abweichungen zwischen Modell und Meßwerten signifikant größer als die Varianz der

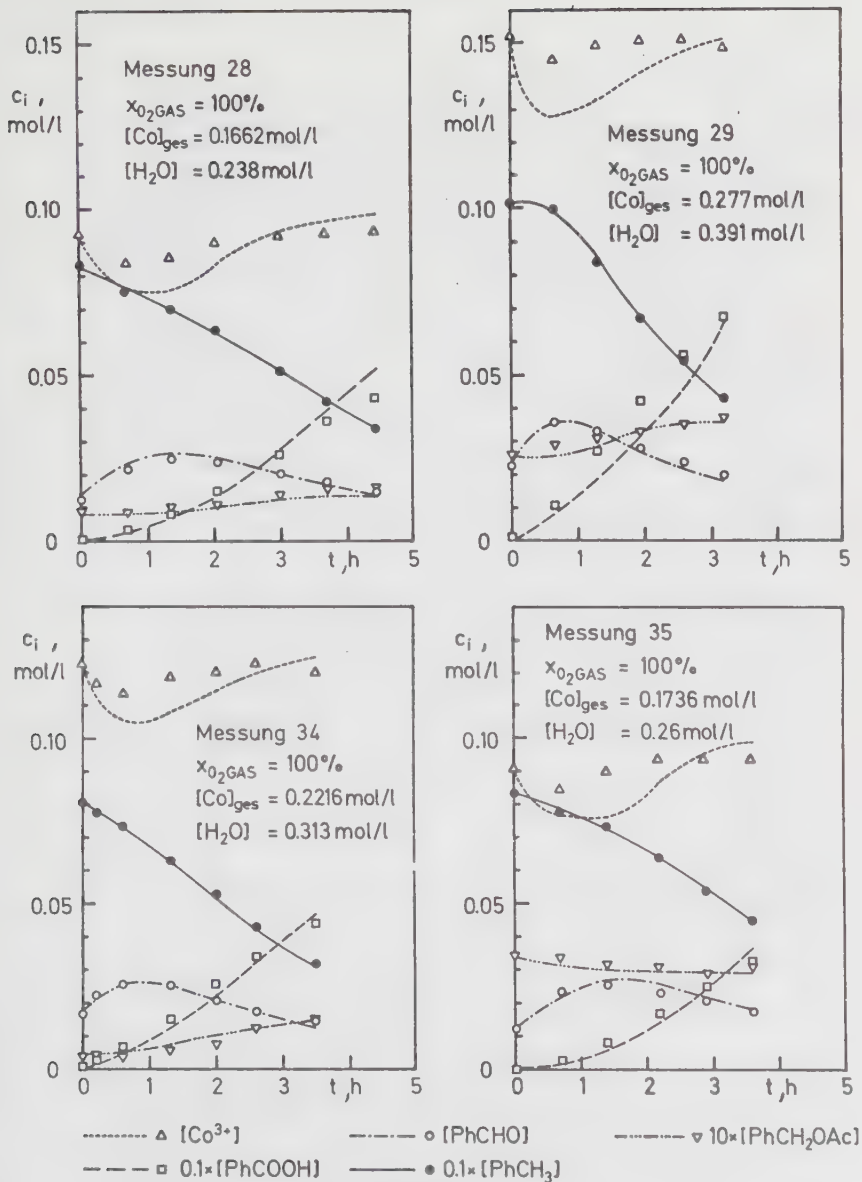


Abb. 25 Meßwerte und Modellkurven bei Reaktionsführung mit Sauerstoff

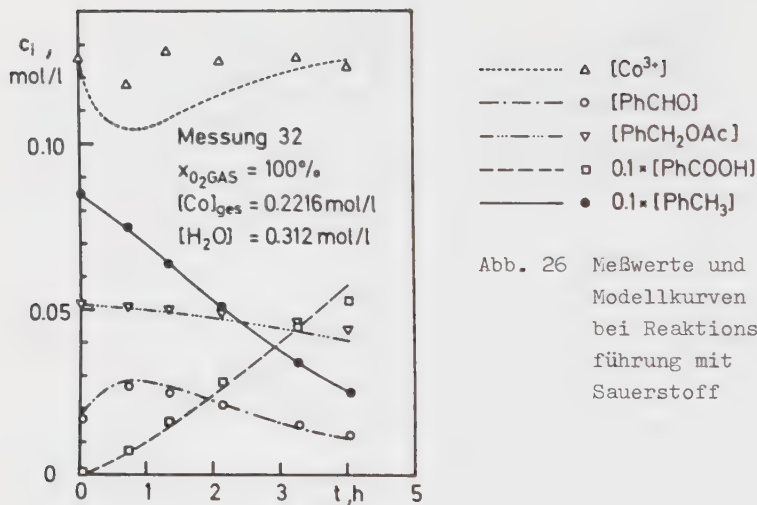


Abb. 26 Meßwerte und Modellkurven bei Reaktionsführung mit Sauerstoff

	Co ³⁺	PhCHO	PhCH ₂ OAc	PhCOOH
$s_{r,i}^2$	0,00841	0,00782	0,019	0,0199
$s_{e,i}^2$	0,00041	0,00247	0,006	0,00185
$\frac{s_{r,i}^2}{s_{e,i}^2}$	20,4	3,16	3,15	10,7
Signifikanzniveau 95 % : $F(58,50) = 1,57$				

Tab. 5 Vergleich der Varianzen der Modellabweichungen mit den Varianzen der Meßfehler, F-Test

Konzentrations-Zeit-Messungen (F-Test, siehe Anhang 10.6. und Tab. 5). Die größten Modellabweichungen treten bei den Benzylacetat-Meßpunkten auf. Zwar wird, wie in Abb. 26 zu erkennen ist, der langsame Abbau einer bei Reaktionsbeginn zugegebenen Benzylacetatmenge von 0,0522 mol/l recht gut beschrieben, jedoch treten bei den sonst gebildeten

sehr kleinen Benzylacetatmengen erhebliche Abweichungen auf (siehe Anhang 10.3.2.).

Aus der Varianz-Kovarianz-Matrix läßt sich entnehmen, daß die Parameter k_{38}/k_{44} und k_{19}/k_{44} stark miteinander korreliert sind (Korrelationskoeffizient 0,989). Das liegt daran, daß die zur Auswertung benutzten Messungen eine getrennte Schätzung der beiden Parameter nicht erlauben. Die Summe der Abbruchreaktionen (19) und (38) bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktion (19) trägt aber weniger zur Benzoesäurebildung bei (siehe Anhang 10.5.), daß eine nicht korrelierte Bestimmung nicht möglich ist. Es wurde untersucht, ob sich das bisher beschriebene Reaktionsschema besser anpassen läßt, wenn man den Angriff des Kobalts auf Toluol (siehe Gl.(6-11)) durch eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich Toluol beschreibt. In der Tab. 6 sind die Varianzen der Abweichungen zwischen Modell und Meßwerten der beiden Modelle verglichen. Der Unterschied in der Anpassung zwischen den beiden Modellen ist nicht signifikant. Da bei der Auswertung der Messungen ohne Sauerstoff sich die Startreaktion signifikant besser mit der Abhängigkeit $[\text{PhCHO}]^{1/2}$ anpassen ließ, wird diese Formulierung beibehalten.

Modell- nummer	Reaktions- ordnung Toluol	$\frac{s_{r,i,\text{Modell 4}}^2}{s_{r,i,\text{Modell 3}}^2}$ $i = \text{Co}^{3+} \quad i = \text{PhCHO} \quad i = \text{PhCH}_2\text{OAc} \quad i = \text{PhCOOH}$			
3	1/2	1,05	1,05	1,00	0,80
4	1				
Signifikanzniveau 95 % : $F(98,58) = 1,53$					

Tab. 6 Vergleich der Modelle mit verschiedener Reaktionsordnung bezüglich Toluol, F-Test

7. Diskussion

Im folgenden werden die in Kap. 6 beschriebenen Meßergebnisse diskutiert, wobei zunächst auf die Reaktion zwischen Toluol und Kobalt-III-Ionen ohne Sauerstoff und dann auf die Oxidation mit Sauerstoff eingegangen wird.

7.1. Reaktionen ohne Sauerstoff

Wie in Kap. 6.2.2. erläutert wurde, ergab sich die beste Kurvenanpassung für das Reaktionsschema, bei dem der Angriff des Kobalts auf die Kohlenwasserstoffe nach der Kinetik

$$r = k [\text{RH}]^m \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]}$$

mit $m = 0,5$ für $\text{RH} = \text{Toluol}$, Benzylacetat und $m = 1$ für $\text{RH} = \text{Benzaldehyd}$ erfolgt.

Die Reaktionsfolge (1) - (3) in Abb. 12 wurde von Hendriks [14] vorgeschlagen und damit begründet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Quadrat der Co^{3+} -Konzentration abhängt (siehe Kap. 2.2.).

Die Tatsache, daß die Reaktionsordnung 0,5 für Toluol eine bessere Anpassung ergab als die Reaktionsordnung 1, ist möglicherweise auf den Lösungsmiteleinfluß des Toluols auf die Reaktionen (1) - (3) zurückzuführen.

Die Solvatisierung der geladenen Partikel hat bei polaren Reaktionen einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit [25] . Der Lösungsmiteleinfluß des Toluols ist durch die Lösungsmiteffekt-Theorie von Hughes und Ingold zu erklären: vorausgesetzt, daß zwischen den Ausgangskomponenten einerseits und dem Übergangszustand andererseits ein Gleichgewicht besteht, sollte ein weniger polares Lösungsmittel die Aktivierungsenergie des Prozesses heraufsetzen und so die Reaktion verlangsamen, wenn der Übergangszustand polarer als die Ausgangskomponenten ist.

Die Untersuchungen von Heiba [7] ergaben, daß bei der Reaktion zwischen Toluol und Co^{3+} der Übergangszustand

eine beträchtliche positive Ladung tragen müsse, weshalb Heiba die Bildung eines Radikalkations $[\text{PhCH}_2]^+$ postulierte. Der Übergangszustand ist dann polarer als die Ausgangskomponenten.

Eine Erhöhung der Toluolkonzentration bewirkt eine Verringerung der Solvatisierung, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit weniger erhöht wird als für eine Kinetik erster Ordnung bezüglich Toluol zu erwarten wäre und eine Kinetik mit einer Reaktionsordnung kleiner als 1 (wie die getestete mit Reaktionsordnung 0,5) eine bessere Anpassung ergibt. Die bessere Anpassung mit der Reaktionsordnung 0,5 gegenüber 1 bezüglich der Benzylacetatkonzentration wird ebenfalls auf den Lösungsmittelleffekt zurückgeführt, da die Reaktionen (13) - (15) analog zu (1) - (3) ablaufen.

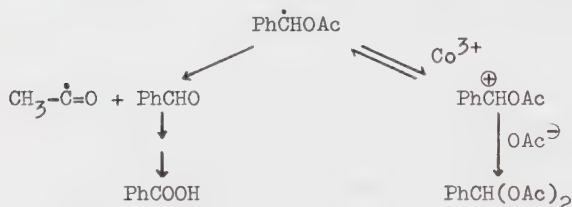
Ein weiterer Hinweis auf den Lösungsmittelleffekt des Toluols, der vom Modell nicht beschrieben wird, ergibt sich beim Vergleich der Messungen 5 und 6 (siehe Abb. 15). Bei beiden Messungen sind die Anfangskonzentrationen von Co^{3+} und PhCH_2OAc annähernd gleich groß. Stark unterschiedlich sind nur die Toluolkonzentrationen mit 0,3 und 1,15 mol/l. Dem Reaktionsschema entsprechend werden für Benzaldehyd ungefähr gleiche Konzentrations-Zeit-Kurven berechnet, während die gemessenen Werte für Benzaldehyd beide Male nach verschiedenen Seiten stark von den Modellkurven abweichen. Die Abweichungen der berechneten von der gemessenen Benzylacetatkonzentration sind dabei so, daß sie den Fehler des Modells noch verkleinern.

Da die Modellkurven für die Benzaldehydkonzentration außer bei den Messungen 5 und 7 immer unterhalb der Meßpunkte liegen (vgl. Abb. 14 - 17), ist durch eine Änderung der Reaktionsordnung des Benzaldehyds keine Verbesserung der Anpassung zu erreichen, wie auch der Vergleich der Modelle 15 und 16 in Kap. 6.2.2. zeigt.

Trotz dieser Schwächen bei der Beschreibung der Benzaldehydkonzentration vermag das Reaktionsschema den Reaktionsverlauf auch dann vorherzusagen, wenn bei Reaktionsbeginn durch Zugabe von 0,061 mol/l Benzylacetat oder 0,0145 mol/l Benzaldehyd (vgl. Abb. 15 Messungen 7 und 8) die

Konzentrationen dieser Spezies dreimal höher als bei den anderen Messungen liegen.

Der Einfluß des Benzols auf die Reaktion zwischen Benzylacetat und Kobalt-III-Ionen (siehe Kap. 6.2.1., Abb. 18) läßt sich ebenfalls mit der Regel von Hughes und Ingold deuten. Bei Anwesenheit von 1 mol/l Benzol wird doppelt soviel Benzoesäure wie Benzyliden-Diacetat gebildet, bei Abwesenheit von Benzol entstehen beide in gleichem Maße. Das Benzol beeinflußt die Aktivierungsenergien der beiden Konkurrenzreaktionen, bei denen aus einem $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOAc}$ -Radikal entweder Benzoesäure oder Benzyliden-Diacetat entsteht:



(Schritte (14)-(21),
(34)-(36) in Abb. 12)

Der rechte Reaktionsweg führt im Gegensatz zum linken zu einer Zwischenstufe, dem $\text{PhCHOAc}^{\oplus}$ -Kation, die polarer ist als ihre Ausgangskomponenten. Die Aktivierungsenergie der rechten Reaktionsfolge wird durch eine Erhöhung der Benzolkonzentration wegen der damit verbundenen geringeren Solvatisierung der $\text{PhCHOAc}^{\oplus}$ -Kationen stärker erhöht als die der linken Reaktionsfolge, weshalb die Benzyliden-Diacetat-Bildung gegenüber der Benzoesäurebildung unterdrückt wird.

Heiba et al. [7] untersuchten den Verlauf der Reaktion zwischen Toluol und Kobalt-III-Ionen nur qualitativ. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen fanden sie die gleichen Produkte, bis auf die Benzoesäure, die sie mit ihrem gaschromatographischen Analysenverfahren nicht erfaßten. Hendriks et al. [14] fanden bei ihren kinetischen Untersuchungen die Reaktionsordnung 1 für Toluol und Benzylacetat, 2 für Co^{3+} und -1 für Co^{2+} . Die Benzoesäurebildung

wurde bei der Formulierung eines kinetischen Modells vernachlässigt. Sie beobachteten bei vergleichbaren Konzentrationen eine zehnfach höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Die Unterschiede in der Reaktionsordnung für Toluol und Benzylacetat und in der Reaktionsgeschwindigkeit sind durch die 6 °C höhere Reaktionstemperatur erklärbar. Faßt man die bisher diskutierten Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes:

Das vorgeschlagene Reaktionsschema beschreibt den Reaktionsverlauf mit einer Standardabweichung zwischen Modellvorhersagen und Meßwerten von 9 %, 24 %, 12 % und 7 % für Co^{3+} , PhCHO , PhCH_2OAc und PhCOOH . Die Modellabweichungen sind signifikant größer als die Meßfehler und deuten darauf hin, daß einige im Modell nicht berücksichtigte Effekte, z.B. der Lösungsmittelleffekt des Toluols, den Reaktionsverlauf stark beeinflussen.

7.2. Reaktionen mit Sauerstoff

Es seien als erstes einige Beobachtungen und Rechenergebnisse erläutert, die zur Entwicklung des in Kap. 6.1. beschriebenen Reaktionsschemas geführt haben.

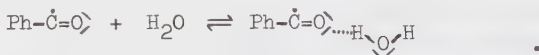
Im Gegensatz zu Morimoto [9], der zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs Kettenabbruchreaktionen durch Rekombination von Radikalen annahm, findet in diesem Reaktionsschema Kettenabbruch nur durch Reaktionen zwischen Kobalt-III-Ionen und Radikalen (Reaktionen (11), (32), (19) in Abb. 12) und durch Reaktion zwischen Radikalen und Wasser statt (Reaktion (38)). Auf die Bedeutung von Reaktionen zwischen Metallionen und Radikalen als Kettenabbruchreaktionen wurde bereits von Walling [26] verwiesen. Zwei Beobachtungen weisen darauf hin, daß Kettenabbruchreaktionen durch Reaktion zweier Radikale wahrscheinlich in weit geringerem Maße stattfinden als Abbruchreaktionen zwischen Radikalen und Co^{3+} :

- a) bei der Reaktion zwischen Toluol und Co^{3+} ohne Sauerstoff wurde keine Bildung von 1,2-Diphenyläthan beobachtet,

die als Rekombination von Benzylradikalen gedeutet werden könnte, während Benzylacetat als Produkt der Reaktion zwischen Benzylradikalen und Co^{3+} gedeutet werden kann (Reaktion (11),(12)).

- b) selbst bei der Oxidation mit reinem Sauerstoff wurde noch eine Benzylacetatbildung beobachtet; es reagiert hier ein gewisser Bruchteil der Benzylradikale mit Co^{3+} und nicht mit Sauerstoff (Konkurrenz der Reaktionen (11) und (41)).

Mit der Abbruchreaktion (38) zwischen $\text{PhCO}\cdot$ -Radikalen und Wasser und der Postulierung der Radikal-Wasser-Komplexe $[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}]$ sollte der Einfluß des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit in das Reaktionsschema eingebaut werden. Reaktion (38) wurde in Analogie zu den bekannten Reaktionen zwischen Radikalen und Phenolen oder Alkoholen formuliert [27] . Die gebildeten $\text{OH}\cdot$ -Radikale sollen ausschließlich mit Co^{2+} zu OH^- und Co^{3+} weiterreagieren, eine Reaktion, die nach Beobachtungen von Hendriks [16] in diesem System sehr schnell abläuft. Die Bildung des Radikal-Wasser-Komplexes in Reaktion (37) wurde in Analogie zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Alkoholen und Peroxidradikalen formuliert, deren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Radikale bereits untersucht wurde [27] :



Entsprechend soll beim $\text{PhCH}_2\cdot$ -Radikal der Einfluß eines H_2O -Moleküls in der Solvathülle die Reaktionsgeschwindigkeit des Radikals so verändern, daß es als gesonderte Komponente $[\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdots\text{H}_2\text{O}]$ im System behandelt werden muß. Der Einfachheit halber und um die Zahl der kinetischen Parameter klein zu halten, wurde angenommen, daß die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (31) und (37) gleich groß sind und daß die Radikal-Wasser-Komplexe mit O_2 genauso schnell reagieren wie die Radikale (Reaktionen (33),(41),(39),(44)). Für die Benzylradikale wurde keine Abbruchreaktion analog zu Reaktion (38)

formuliert, sondern die Abbruchreaktion (32). Dies sollte die Beobachtung berücksichtigen, daß bei der Oxidation mit Sauerstoff die Benzylacetatbildung im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig vom Wassergehalt der Lösung ist. Bei der richtigen Wahl der Konstanten K_{31} , k_{11}/k_{41} , k_{32}/k_{41} , k_{19}/k_{44} und k_{38}/k_{44} ist es möglich, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserkonzentration, wie sie in Abb. 23 dargestellt ist, zu beschreiben.

Ein Einfluß des Wassers auf die Reaktionen zwischen Co^{3+} und den Kohlenwasserstoffen durfte nicht ins Reaktionsschema eingebaut werden, da bei den Messungen ohne O_2 kein Wassereinfluß beobachtet worden war.

Die Annahmen, daß die Radikale $\text{PhCO}_2\cdot$ und $\text{PhCO}_2\cdot$ bezüglich Toluol und Benzaldehyd die gleiche Selektivität haben und keine Kettenabbruchreaktionen durchführen, wurden gemacht, um die Zahl der Modellparameter klein zu halten und waren eine Voraussetzung, um überhaupt eine quantitative Auswertung machen zu können. Diese Annahmen beeinträchtigen die Fähigkeit des Reaktionsschemas, den Reaktionsverlauf zu beschreiben, wahrscheinlich nur wenig, da es für die Kurvenanpassung bei der Parameterschätzung von geringerer Bedeutung ist, an welcher Stelle der Reaktionsfolge (36) - (49) ein Radikal durch eine Abbruchreaktion aus der Reaktionskette entfernt wird.

Bei der quantitativen Auswertung zeigte es sich, daß es notwendig war, eine Konkurrenz zwischen den Reaktionen (42) und (43) anzunehmen, bei denen die Benzylperoxyradikale entweder mit Co^{3+} oder mit Co^{2+} reagieren. Wurde Reaktion (43) vernachlässigt, wie von Morimoto [9] vorgeschlagen, so ergaben sich bei der rechnerischen Simulation des Reaktionsverlaufs entweder zu geringe Mengen an gebildeter Benzoesäure oder zu große Mengen an gebildetem Co^{3+} . Wurde Reaktion (42) vernachlässigt, wie von Hendriks [14] vorgeschlagen, so wurde bei der Simulation zuviel Benzoesäure gebildet oder zuwenig Co^{3+} . Der Schätzwert für $k_{42}/k_{43} = 0,341$ zeigt, daß beide Reaktionen in der gleichen Größenordnung beitragen.

Bei der Auswertung ergab sich, daß die Reaktionsordnung 1 für Toluol im Startschritt (1) eine fast genauso gute Anpassung ergab wie die Reaktionsordnung 0,5, die ins Modell aufgenommen wurde, weil sie bei den Messungen ohne O_2 eine signifikant bessere Anpassung ergab. Bis auf den Schätzwert für die Sättigungslöslichkeit des Kobalt-II-Acetats wurden alle Modellparameter, die aus den Messungen ohne O_2 ermittelt worden waren, erneut bestimmt.

Die Schätzwerte für die Geschwindigkeitskonstanten für den Angriff des Kobalts auf Toluol und Benzaldehyd, $K_1K_2K_3$ und $K_{34}K_{35}K_{36}$, hatten bei den Messungen ohne O_2 annähernd den gleichen Wert wie bei den Messungen mit O_2 . Dies deutet darauf hin, daß bei beiden Arten der Reaktionsführung dieselben Schritte geschwindigkeitsbestimmend sind.

Der Schätzwert für die Geschwindigkeitskonstante $K_{13}K_{14}K_{15}$ für den Angriff des Kobalts auf Benzylacetat ist bei den Messungen ohne O_2 doppelt so groß wie bei den Messungen mit O_2 . Das liegt daran, daß die Benzylacetatkonzentration sehr gering war und nur mit einem größeren Fehler als bei den Messungen ohne O_2 bestimmt werden konnte; weiterhin tragen die Reaktionen (13) - (15) nur so wenig zur Benzaldehydbildung bei, daß die Konstante nur ungenau bestimmt werden kann.

Die Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten erlaubt den Schluß, daß bei Reaktionsführung mit und ohne Sauerstoff dieselben Reaktionen zwischen Kobalt und den Kohlenwasserstoffen den Reaktionsverlauf bestimmen.

Die Schwächen des Reaktionsschemas sind aufgrund der durchgeführten Untersuchungen deutlich erkennbar. Das Schema ist nicht imstande, den Reaktionsverlauf für Sauerstoffkonzentrationen zu beschreiben, die so gering sind, daß der rechte und der linke Ast des Schemas gleichermaßen zur Produktbildung beitragen. Die Standardabweichungen zwischen Modellvoraussagen und Meßwerten liegen hier zwischen 20 % für Co^{3+} und 40 % für Benzoesäure. Im wesentlichen gibt

es dafür vier Gründe:

- a) die Konkurrenz zwischen den Reaktionen der Radikale mit O_2 und mit Co^{3+} wird durch die Reaktionen (11) und (41) bzw. (19) und (44) in einer zu einfachen Weise beschrieben.
- b) der Einfluß des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Reaktionen (31), (32), (33), (37), (38) und (39) ebenfalls in einer zu einfachen Weise beschrieben.
- c) der Angriff der Radikale auf Benzylacetat analog zu den Reaktionen (45) - (49) und die Reaktion des $Ph\dot{C}HOAc$ -Radikals mit O_2 werden im Reaktionsschema vernachlässigt.
- d) die Anwesenheit geringer Mengen von Benzylalkohol in der Reaktionsmischung zeigt, daß ein Teil der $PhCH_2\dot{C}$ -Radikale über die Bildung des Hydroperoxids $PhCH_2OOH$ zum Benzaldehyd weiterreagiert. Eine diesbezügliche Reaktionsfolge wurde von Morimoto [10] erläutert und von ihm abgelehnt, weil sie nicht mit der beobachteten Reaktionskinetik übereinstimmte.

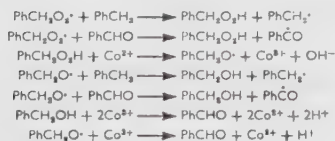


Abb. 27 Von Morimoto
[10] vorgeschlagene
Reaktionsfolge über
 $PhCH_2OH$ als Zwischen-
produkt

Der Anteil dieser Reaktionen an der $PhCHO$ -Bildung wird im Reaktionsschema ebenfalls vernachlässigt.

Die unter c) und d) aufgeführten Vernachlässigungen waren eine Voraussetzung, um eine quantitative Auswertung durchführen zu können. Die schlechte Anpassung bei den Messungen mit geringen Sauerstoffkonzentrationen zeigt, daß die Reaktionen unter diesen Bedingungen nicht vernachlässigt werden dürfen.

Zwischen der Kinetik
$$\frac{d[PhCHO]}{dt} = k \cdot [PhCHO][Co^{3+}] + \dots,$$

wie sie von Morimoto [9,10], Hendriks [14,15] und Kamiya [13]

vorgeschlagen wurde , und
$$\frac{d[\text{PhCHO}]}{dt} = k[\text{PhCHO}] \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]} + \dots ,$$

wie sie sich bei der Auswertung der Messungen ohne O_2 ergab, kann bei den Messungen mit hohen O_2 -Konzentrationen nicht unterschieden werden, da das Verhältnis $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$ annähernd konstant ist und der Term $[\text{Co}^{3+}]^2 / [\text{Co}^{2+}]$ proportional zu $[\text{Co}^{3+}]$ ist.

Die beobachteten Reaktionsverläufe und die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen mit denen von Morimoto [9,10] und Scott [12] überein, soweit sie sich wegen der fehlenden Angaben über die Wasserkonzentration vergleichen lassen.

Die Kettenlänge bei der Oxidation mit Sauerstoff, definiert

$$\begin{aligned} \text{als } n &= \frac{r_{\text{Kettenfortpflanzung}}}{r_{\text{Startreaktion}}} \approx \frac{r_{\text{PhCOOH-Bildung}}}{r_{\text{Startreaktion}}} \\ &= \frac{\frac{d[\text{PhCOOH}]}{dt}}{K_1 K_2 k_3 [\text{PhCH}_3]^{1/2} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]^2}{[\text{Co}^{2+}]}} \end{aligned}$$

liegt je nach Reaktionsbedingungen zwischen 4 und 10 . Der von Hendriks vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist nicht imstande, die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen zu beschreiben, weil er

- a) den Wassereinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt.
- b) keine radikalische Kettenreaktion darstellt, sondern die Reaktion nur unter Bedingungen beschreibt, bei denen die Startreaktion so schnell ist, daß die Kettenlänge gleich eins ist.
- c) die Benzoessäurebildung bei der Reaktionsführung ohne Sauerstoff nicht quantitativ beschreibt.

Die von ihm beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation mit O_2 ist etwa 30 % größer als die in dieser Arbeit gemessene, während die Reaktion zwischen Toluol und

Co^{3+} in Abwesenheit von O_2 um den Faktor 10 schneller ist und die Kettenlänge deshalb gegen eins geht. Dieser Unterschied in den Beobachtungen ist nur dadurch erklärbar, daß Hendriks eine um 6°C höhere Reaktionstemperatur hatte. Zusammenfassend läßt sich sagen:

Für die Benutzung der Reaktion als Modellreaktion zur Untersuchung von Transportvorgängen in der Umgebung von Blasen interessiert besonders der Reaktionsverlauf bei geringen Sauerstoffkonzentrationen, bei denen die Oxidation des Toluols in gleichem Maße durch Co^{3+} und durch O_2 erfolgt. Dieser Bereich wird vom vorgeschlagenen Reaktionsschema nicht beschrieben, für eine Benutzung der Reaktion als Modellreaktion sind die kinetischen Daten nicht genau genug bestimmt worden.

Dagegen beschreibt das Reaktionsschema den Reaktionsverlauf bei der Oxidation mit reinem Sauerstoff mit einer Standardabweichung zwischen Modellvoraussagen und Meßwerten von 9 %, 10 %, 71 % und 19 % für Co^{3+} , PhCHO , PhCH_2OAc und PhCOOH .

Im Reaktionsschema ist berücksichtigt, daß

- a) Wasser einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat,
- b) bei Reaktionsführung mit und ohne Sauerstoff dieselben Schritte geschwindigkeitsbestimmend sind,
- c) Kettenabbruchreaktionen in der Hauptsache zwischen Radikalen und Co^{3+} -Ionen stattfinden.

8. Symbolverzeichnis

a	spezifische Austauschfläche, bezogen auf das Volumen der Flüssigkeit, cm^2/cm^3
$c_{\text{O}_2, \text{Gas}}$	Sauerstoffkonzentration in der Gasphase, mol/l
$[\text{Co}]_{\text{ges}}$	Konzentration des gesamten eingesetzten Kobalts, $[\text{Co}^{3+}] + [\text{Co}^{2+}]$, mol/l
D_{O_2}	Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in der Flüssigkeit, cm^2/s
He	Henrykoeffizient
j_{O_2}	Stoffstrom des Sauerstoffs durch die Phasengrenze, $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$
K_i	Gleichgewichtskonstante der Reaktion i
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion i
$[\text{O}_2]$	Konzentration des Sauerstoffs in der Flüssigkeit, mol/l
$[\text{O}_2]^*$	Sättigungskonzentration des Sauerstoffs in der Flüssigkeit, mol/l
t	Zeit, s
$V_{\text{Fl.}}$	Volumen der Flüssigkeit, cm^3
$\dot{V}_{\text{Gas}}$	Volumenstrom des Gases durch den Reaktorquerschnitt, cm^3/s
x	Molenbruch
δ	Dicke des Films an der Phasengrenze, Filmmodell, cm

9. Literaturverzeichnis

1. Lindt, J., "Time Dependent Mass Transfer from Single Bubbles", Diss. Delft 1971
2. Brill, W.F., Ind. Eng. Chem. 52, 837 (1960)
3. Kaeding, W.W., Lindblom, R.O., Temple, R.G., Mahon, H.I., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 4, 97 (1965)
4. Bark, D.S., Suckov, V.V., Sin. Anal. Strukt. Org. Soedin. 2, 61 (1969)
5. Battacharya, D., Guha, D.K., Roy, A.N., Chem. Age India 24, 87 (1973)
6. van Goolen, J.T.J., van den Berg, P.J., Ind. Chem. Belge 32, 658 (1967)
7. Heiba, E.I., Dessau, R.M., Koehl, W.J., J. Am. Chem. Soc. 91, 6830 (1969)
8. Sakota, K., Kamiya, Y., Ohta, N., Can. J. Chem. 47, 387 (1969)
9. Morimoto, T., Ogata, Y., J. Chem. Soc. B, 62 (1967)
10. Morimoto, T., Ogata, Y., J. Chem. Soc. B, 1353 (1967)
11. Sapunov, V.N., Abdennur, L., Kinet. Katal. 15, 20 (1974)
12. Scott, E.J.Y., Chester, A.W., J. Phys. Chem. 76, 1520 (1972)
13. Kamiya, Y., Kashima, M., J. Catal. 25, 326 (1972)
14. Hendriks, C.F., van Beek, H.C.A., Heertjes, P.M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17, 256 (1978)
15. Hendriks, C.F., van Beek, H.C.A., Heertjes, P.M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17, 260 (1978)
16. Hendriks, C.F., van Beek, H.C.A., Heertjes, P.M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 38 (1979)
17. Hendriks, C.F., van Beek, H.C.A., Heertjes, P.M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 43 (1979)
18. Bard, Y., "Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press, New York 1974
19. Fletcher, R., Powell, M.J.D., The Computer Journal 6, 163 (1963)
20. Jander, G., Jahr, K.F., Knoll, H., "Maßanalyse", Walter de Gruyter, Berlin 1969

21. Lux, H., "Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse", Verlag J.F. Bergmann, München 1970
22. Bawn, G.E.H., Discuss. Farad. Soc. 46, 173 (1968)
23. Danckwerts, P.V., "Gas-Liquid Reactions", Mc Craw-Hill, New York 1970
24. Davidson, J.M., Triggs, C., J. Chem. Soc. A, 1324 (1968)
25. Ernest, I., "Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie", Springer, Wien 1972
26. Walling, C., J. Am. Chem. Soc. 91, 7590 (1969)
27. Denisov, E.T., Mitskevich, N.I., Agabekov, V.E., "Liquid Phase Oxidation of Oxygen-containing Compounds", Plenum Press, New York 1977
28. Emanuel, N.M., Denisov, E.T., Maizus, Z.K., "Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons", Plenum Press, New York 1967
29. Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A., "Taschenbuch der Mathematik", Verlag Harri Deutsch, Zürich 1973
30. Himmelblau, D.M., "Process Analysis by Statistical Methods", John Wiley & Sons, Texas 1970

10. Anhang

10.1. Meßergebnisse

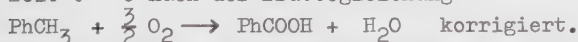
Die Messungen 1 - 15 enthalten die Untersuchung der Reaktion zwischen Toluol und Co^{3+} in Abwesenheit von Sauerstoff, die Messungen 16 - 40 enthalten die Ergebnisse zur Oxidation des Toluols mit Sauerstoff.

Die erste Zeile in jeder Tabelle einer Messung gibt den Anteil des Sauerstoffs im O_2/N_2 -Gemisch vor Eintritt in den Reaktor an, wie er mit Hilfe der Kapillarströmungsmesser eingestellt wurde. Die zweite Zeile enthält die Konzentration des Sauerstoffs im Gasraum, nachdem das Gasgemisch in den Reaktor eingetreten ist und sich das Dampfdruckgleichgewicht der Flüssigphasenkomponenten eingestellt hat

($c_{\text{O}_2, \text{Gas, Eing.}}$ in Gl.(6-22)). Dann folgt die Angabe der

Kobalt-Gesamt-Konzentration, der Summe aus Co^{3+} und Co^{2+} , und die Angabe der Wasserkonzentration zur Zeit $t = 0$.

Bei einigen Messungen, besonders bei hohen O_2 - und Co^{3+} -Konzentrationen, fand während der Aufheizzeit der Reaktionsmischung bereits eine Produktbildung statt, die den Wassergehalt spürbar veränderte. Deshalb wurde der Wert für die Wasserkonzentration, wie er aus den Wassergehalten der einzelnen Komponenten der Reaktionsmischung berechnet worden war (siehe Kap. 4.2.), um die Produktbildung zur Zeit $t = 0$ nach der Bruttogleichung



Die Konzentrationen sind in mol/l bei 87 °C und die Zeit in Stunden angegeben.

MESSUNG 1

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2700 MOL/L
 WASSER 0.0353 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	TOLUOL IN MOL/L				
0.0	0.844	0.1410	0.00455	0.00870	0.00161
0.583	0.796	0.0943	0.00684	0.01930	0.00420
1.267	0.808	0.0849	0.00701	0.02180	0.00470
1.967	0.804	0.0764	0.00720	0.02450	0.00530
2.767	0.810	0.0655	0.00700	0.02470	0.00632
3.617	0.800	0.0567	0.00694	0.02870	0.00692
4.533	0.790	0.0472	0.00807	0.03000	0.00774

MESSUNG 2

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2150 MOL/L
 WASSER 0.2710 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	TOLUOL IN MOL/L				
0.0	0.819	0.1094	0.00572	0.01260	0.00438
0.600	0.793	0.0867	0.00728	0.01720	0.00595
1.250	0.782	0.0763	0.00683	0.01870	0.00655
2.550	0.781	0.0600	0.00732	0.02210	0.00788
4.100	0.760	0.0432	0.00723	0.02560	0.00922
5.550	0.740	0.0329	0.00759	0.02560	0.00991

MESSUNG 3

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2770 MOL/L
 WASSER 0.3400 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	TOLUOL IN MOL/L				
0.0	0.840	0.1431	0.00515	0.01510	0.00431
0.633	0.813	0.1080	0.00665	0.02150	0.00634
1.283	0.818	0.0941	0.00680	0.02380	0.00724
1.967	0.802	0.0824	0.00745	0.02590	0.00833
3.467	0.809	0.0560	0.00764	0.03040	0.01000
4.483	0.821	0.0455	0.00794	0.03310	0.01110
6.850	0.816	0.0273	0.00818	0.03700	0.01254

MESSUNG 4

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2770 MOL/L
 WASSER 0.3410 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.833	0.1440	0.00552	0.01410	0.00364
0.650	0.755	0.1095	0.00652	0.02130	0.00599
1.267	0.731	0.0984	0.00721	0.02310	0.00673
1.983	0.690	0.0854	0.00791	0.02660	0.00793
3.183	0.654	0.0639	0.00755	0.03040	0.00968
4.017	0.636	0.0508	0.00745	0.03140	0.01051

MESSUNG 5

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2770 MOL/L
 WASSER 0.3430 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.315	0.1565	0.00337	0.01120	0.00426
0.617	0.297	0.1160	0.00368	0.01880	0.00774
1.250	0.282	0.1060	0.00368	0.02063	0.00871
2.117	0.285	0.0938	0.00369	0.02240	0.01042
3.083	0.270	0.0824	0.00375	0.02530	0.01116
4.267	0.263	0.0634	0.00373	0.02760	0.01254
5.300	0.256	0.0535	0.00371	0.02930	0.01333

MESSUNG 6

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2770 MOL/L
 WASSER 0.3420 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	1.169	0.1370	0.00604	0.01470	0.00330
0.650	1.146	0.1048	0.00750	0.02085	0.00514
1.350	1.140	0.0904	0.00796	0.02324	0.00613
2.050	1.130	0.0734	0.00864	0.02680	0.00727
3.167	1.118	0.0533	0.00913	0.03010	0.00871
4.550	1.116	0.0364	0.00935	0.03250	0.01012

MESSUNG 7

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2770 MOL/L
 WASSER 0.3400 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.854	0.1416	0.00566	0.06060	0.00432
0.583	0.817	0.1086	0.00672	0.06690	0.00641
1.267	0.819	0.0962	0.00708	0.06930	0.00738
2.250	0.818	0.0746	0.00774	0.07400	0.00896
3.367	0.784	0.0539	0.00821	0.07750	0.01090
4.683	0.783	0.0370	0.00873	0.08180	0.01200

MESSUNG 8

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2770 MOL/L
 WASSER 0.3310 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.856	0.1390	0.01450	0.01380	0.00475
0.600	0.824	0.0996	0.01340	0.02150	0.00959
1.233	0.809	0.0829	0.01290	0.02390	0.01136
2.133	0.808	0.0626	0.01280	0.02880	0.01463
3.567	0.784	0.0372	0.01190	0.03040	0.01685

MESSUNG 9

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2220 MOL/L
 WASSER 0.2770 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.531	0.1220	0.00364	0.01000	0.00285
0.633	0.501	0.0851	0.00461	0.01680	0.00507
1.233	0.493	0.0786	0.00467	0.01780	0.00558
2.067	0.484	0.0682	0.00491	0.02000	0.00634
3.517	0.485	0.0531	0.00515	0.02260	0.00734
5.100	0.465	0.0384	0.00547	0.02590	0.00882

MESSUNG 10

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.1330 MOL/L
 WASSER 0.1690 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.863	0.0717	0.00388	0.00560	0.00139
0.667	0.849	0.0459	0.00507	0.01120	0.00268
1.350	0.846	0.0430	0.00521	0.01160	0.00288
1.983	0.832	0.0398	0.00527	0.01240	0.00304
3.550	0.796	0.0301	0.00551	0.01370	0.00348
4.833	0.815	0.0258	0.00581	0.01460	0.00386

MESSUNG 11

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2890 MOL/L
 WASSER 0.6960 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.847	0.1412	0.00438	0.01020	0.00204
0.617	0.820	0.1128	0.00587	0.01640	0.00373
1.380	0.827	0.0931	0.00702	0.02091	0.00531
2.713	0.810	0.0690	0.00786	0.02470	0.00727
3.750	0.796	0.0483	0.00776	0.02540	0.00839

MESSUNG 12

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2890 MOL/L
 WASSER 0.3890 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.861	0.1452	0.00429	0.00937	0.00187
0.667	0.823	0.1151	0.00548	0.01500	0.00350
1.450	0.821	0.0961	0.00636	0.01880	0.00466
2.633	0.801	0.0730	0.00682	0.02190	0.00617
3.767	0.778	0.0537	0.00755	0.02710	0.00773

MESSUNG 13

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2890 MOL/L
 WASSER 0.3890 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.866	0.1506	0.00424	0.00800	0.00198
0.650	0.844	0.1152	0.00558	0.01350	0.00396
1.283	0.823	0.0989	0.00609	0.01530	0.00497
1.950	0.815	0.0861	0.00688	0.01940	0.00609
3.567	0.785	0.0540	0.00772	0.02400	0.00848

MESSUNG 14

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2890 MOL/L
 WASSER 1.2090 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.853	0.1420	0.00436	0.01100	0.00175
0.750	0.805	0.1030	0.00588	0.01660	0.00379
1.483	0.803	0.0818	0.00666	0.02010	0.00522
3.067	0.773	0.0547	0.00713	0.02360	0.00709
3.850	0.773	0.0463	0.00796	0.02720	0.00791

MESSUNG 15

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.0 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.0 MOL/L
 KOBALT 0.2890 MOL/L
 WASSER 2.8500 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.865	0.1430	0.00400	0.00992	0.00154
0.667	0.841	0.0985	0.00645	0.01900	0.00373
1.350	0.828	0.0766	0.00671	0.01882	0.00487
2.583	0.808	0.0550	0.00827	0.02660	0.00657
4.067	0.804	0.0414	0.00828	0.02540	0.00751

MESSUNG 16

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.26 PROZENT
KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.5057E-04 MOL/L

KOBALT 0.2600 MOL/L

WASSER 0.0437 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	TOLUOL IN MOL/L				
0.0	0.861	0.1294	0.00450	0.00784	0.00143
0.650	0.820	0.0969	0.00960	0.01494	0.00369
1.283	0.810	0.0783	0.01240	0.01540	0.00570
2.000	0.789	0.0628	0.01440	0.01850	0.00763
2.700	0.777	0.0507	0.01650	0.01850	0.00996
3.400	0.773	0.0422	0.01860	0.01840	0.01134
4.067	0.762	0.0351	0.01860	0.01920	0.01355

MESSUNG 17

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.52 PROZENT
KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1000E-03 MOL/L

KOBALT 0.2510 MOL/L

WASSER 0.0417 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	TOLUOL IN MOL/L				
0.0	0.850	0.1171	0.00576	0.00839	0.00161
0.583	0.828	0.0896	0.01133	0.01140	0.00446
1.183	0.806	0.0710	0.01490	0.01270	0.00667
1.883	0.788	0.0524	0.01800	0.01330	0.01086
2.583	0.774	0.0424	0.01940	0.01390	0.01344
3.350	0.756	0.0335	0.02150	0.01260	0.01537
4.133	0.736	0.0256	0.02210	0.01410	0.02044

MESSUNG 18

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 0.98 PROZENT
KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1890E-03 MOL/L

KOBALT 0.2570 MOL/L

WASSER 0.0497 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	TOLUOL IN MOL/L				
0.0	0.857	0.1360	0.00360	0.00353	0.00074
0.650	0.829	0.1090	0.01320	0.00486	0.00393
1.417	0.807	0.0865	0.01890	0.00637	0.00968
2.200	0.767	0.0688	0.02210	0.00701	0.01590
2.933	0.766	0.0568	0.02500	0.00698	0.02100
3.617	0.746	0.0443	0.02370	0.00688	0.02650

MESSUNG 19

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 2.02 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.3904E-03 MOL/L
 KOBALT 0.2500 MOL/L
 WASSER 0.0536 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.841	0.1321	0.00743	0.00502	0.00233
0.492	0.792	0.1014	0.01730	0.00556	0.00765
1.183	0.750	0.0885	0.02160	0.00622	0.01457
1.883	0.743	0.0707	0.02490	0.00791	0.02443
2.675	0.722	0.0615	0.02580	0.00809	0.03181
3.433	0.701	0.0538	0.02740	0.00840	0.03860
4.117	0.689	0.0472	0.02450	0.00873	0.04440

MESSUNG 20

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 4.64 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.8954E-03 MOL/L
 KOBALT 0.2700 MOL/L
 WASSER 0.0580 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.860	0.1410	0.01010	0.00421	0.00461
0.567	0.800	0.1110	0.02140	0.00459	0.01586
1.183	0.763	0.1030	0.02260	0.00486	0.02536
1.767	0.736	0.0820	0.02520	0.00514	0.04269
2.467	0.708	0.0701	0.02530	0.00544	0.05855

MESSUNG 21

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 10.17 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1963E-02 MOL/L
 KOBALT 0.2090 MOL/L
 WASSER 0.0572 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.857	0.1065	0.00956	0.00057	0.00240
0.733	0.822	0.0918	0.02080	0.00068	0.01120
1.417	0.793	0.0911	0.02530	0.00096	0.02160
2.150	0.767	0.0838	0.02770	0.00120	0.03390
2.883	0.751	0.0816	0.02910	0.00133	0.04790
3.550	0.727	0.0780	0.02900	0.00157	0.06160
4.383	0.679	0.0804	0.03110	0.00194	0.08000

MESSUNG 22

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 20.98 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.4050E-02 MOL/L
 KOBALT 0.2700 MOL/L
 WASSER 0.0552 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.875	0.1413	0.00917	0.00584	0.00294
0.500	0.777	0.1234	0.02240	0.00671	0.01866
1.033	0.753	0.1240	0.02510	0.00720	0.03749
1.633	0.708	0.1256	0.02730	0.00734	0.05658
2.250	0.668	0.1245	0.03140	0.00695	0.08083
3.117	0.628	0.1294	0.02510	0.00681	0.11240
4.033	0.577	0.1320	0.02510	0.00821	0.15280
4.833	0.520	0.1300	0.02720	0.00760	0.21640

MESSUNG 23

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 52.69 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1017E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1350 MOL/L
 WASSER 0.0433 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.858	0.0740	0.01120	0.00007	0.00524
0.570	0.829	0.0649	0.01850	0.00016	0.01530
1.067	0.791	0.0658	0.02300	0.00033	0.02307
1.700	0.765	0.0663	0.02660	0.00047	0.03899
2.300	0.748	0.0683	0.02670	0.00064	0.05459
2.833	0.712	0.0717	0.02550	0.00070	0.07730
3.483	0.682	0.0745	0.02820	0.00093	0.10370
4.433	0.618	0.0730	0.02440	0.00100	0.14970
5.383	0.546	0.0772	0.02230	0.00089	0.19710

MESSUNG 24

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1941E-01 MOL/L
 KOBALT 0.2700 MOL/L
 WASSER 0.0938 MOL/L

ZEIT		COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.842	0.1517	0.01690	0.00059	0.00549
0.650	0.777	0.1430	0.02590	0.00081	0.03227
1.300	0.751	0.1419	0.02930	0.00097	0.06870
1.917	0.692	0.1460	0.02790	0.00103	0.10800
2.633	0.610	0.1502	0.02650	0.00119	0.16410
3.283	0.553	0.1490	0.02430	0.00120	0.22400
3.967	0.473	0.1500	0.02190	0.00128	0.29100

MESSUNG 25

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1929E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1900 MOL/L
 WASSER 0.0781 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.853	0.1015	0.01420	0.05420	0.00466
0.667	0.802	0.0933	0.02540	0.05120	0.02430
1.300	0.768	0.0946	0.02620	0.05010	0.05000
2.017	0.714	0.1000	0.02840	0.04950	0.09220
2.700	0.640	0.1055	0.02620	0.04980	0.14800
3.433	0.554	0.1080	0.02480	0.04680	0.21700
4.133	0.455	0.1080	0.02470	0.04580	0.29100

MESSUNG 26

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2021E-01 MOL/L
 KOBALT 0.0554 MOL/L
 WASSER 0.0860 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.852	0.0315	0.00570	0.00055	0.00095
0.683	0.818	0.0258	0.00925	0.00063	0.00243
1.383	0.783	0.0236	0.01220	0.00069	0.00482
2.067	0.762	0.0231	0.01510	0.00077	0.00805
3.083	0.746	0.0215	0.01760	0.00088	0.01403
4.367	0.721	0.0215	0.01980	0.00102	0.02300
5.850	0.687	0.0206	0.02100	0.00119	0.03560

MESSUNG 27

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2012E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1108 MOL/L
 WASSER 0.1620 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.854	0.0638	0.01034	0.00017	0.00317
0.667	0.807	0.0518	0.01860	0.00004	0.01463
1.433	0.770	0.0526	0.02180	0.00013	0.03370
2.083	0.749	0.0536	0.02510	0.00032	0.05600
3.050	0.672	0.0574	0.02520	0.00053	0.10300
3.867	0.620	0.0595	0.02270	0.00061	0.15400
5.067	0.509	0.0595	0.01990	0.00081	0.25200
6.033	0.418	0.0614	0.01720	0.00095	0.33400

MESSUNG 28

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2012E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1662 MOL/L
 WASSER 0.2380 MOL/L

ZEIT		COBALT3+		BENZYLACETAT	
IN STD	TOLUOL IN MOL/L		BENZALDEHYD		BENZOESAEURE
0.0	0.843	0.0927	0.01340	0.00086	0.00780
0.700	0.755	0.0842	0.02190	0.00090	0.03640
1.350	0.710	0.0859	0.02480	0.00102	0.08200
2.033	0.642	0.0895	0.02360	0.00106	0.15100
2.983	0.509	0.0922	0.02000	0.00142	0.26300
3.717	0.420	0.0927	0.01760	0.00155	0.36000
4.450	0.340	0.0933	0.01480	0.00161	0.44200

MESSUNG 29

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1999E-01 MOL/L
 KOBALT 0.2770 MOL/L
 WASSER 0.3910 MOL/L

ZEIT		COBALT3+		BENZYLACETAT	
IN STD	TOLUOL IN MOL/L		BENZALDEHYD		BENZOESAEURE
0.0	1.163	0.1518	0.02280	0.00260	0.01380
0.650	1.027	0.1453	0.03630	0.00294	0.10730
1.300	0.836	0.1493	0.03250	0.00312	0.26700
1.950	0.674	0.1503	0.02790	0.00329	0.42300
2.583	0.544	0.1513	0.02350	0.00348	0.55700
3.200	0.431	0.1480	0.01990	0.00365	0.66800

MESSUNG 30

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1995E-01 MOL/L
 KOBALT 0.3890 MOL/L
 WASSER 0.5510 MOL/L

ZEIT		COBALT3+		BENZYLACETAT	
IN STD	TOLUOL IN MOL/L		BENZALDEHYD		BENZOESAEURE
0.0	1.123	0.2097	0.02880	0.00458	0.03000
0.617	0.938	0.2032	0.03530	0.00557	0.18700
0.983	0.825	0.2130	0.03250	0.00528	0.31000
1.267	0.730	0.2103	0.02980	0.00564	0.39300
1.617	0.633	0.2092	0.02660	0.00626	0.49200
1.933	0.549	0.2091	0.02390	0.00591	0.56100
2.333	0.465	0.2055	0.02100	0.00593	0.66300
2.600	0.413	0.2084	0.01900	0.00596	0.70600

MESSUNG 31

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1977E-01 MOL/L
 KOBALT 0.0554 MOL/L
 WASSER 0.1130 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.838	0.0365	0.02380	0.00023	0.01590
0.717	0.788	0.0301	0.02680	0.00025	0.04000
1.400	0.750	0.0315	0.02705	0.00027	0.05860
2.050	0.742	0.0313	0.02720	0.00043	0.07700
2.967	0.709	0.0334	0.02620	0.00047	0.10660
3.967	0.651	0.0340	0.02540	0.00072	0.14500

MESSUNG 32

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1941E-01 MOL/L
 KOBALT 0.2216 MOL/L
 WASSER 0.3120 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.846	0.1257	0.01670	0.05220	0.00959
0.667	0.745	0.1178	0.02670	0.05130	0.06540
1.317	0.644	0.1277	0.02480	0.05010	0.15630
2.083	0.509	0.1254	0.02110	0.04870	0.28400
3.250	0.338	0.1257	0.01480	0.04570	0.45100
4.000	0.252	0.1232	0.01180	0.04390	0.53100

MESSUNG 33

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2004E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1717 MOL/L
 WASSER 0.9120 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.866	0.0928	0.00837	0.00014	0.00160
0.717	0.782	0.0802	0.02580	0.00020	0.03150
1.450	0.689	0.0886	0.02930	0.00039	0.10440
2.083	0.589	0.0886	0.02630	0.00049	0.20250
3.400	0.400	0.0894	0.01950	0.00075	0.37800

MESSUNG 34

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2004E-01 MOL/L
 KOBALT 0.2216 MOL/L
 WASSER 0.3130 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.810	0.1230	0.01650	0.00036	0.01090
0.200	0.778	0.1167	0.02300	0.00042	0.02850
0.617	0.738	0.1135	0.02570	0.00040	0.06590
1.283	0.631	0.1185	0.02460	0.00060	0.15000
2.000	0.527	0.1203	0.02100	0.00081	0.25800
2.633	0.428	0.1232	0.01810	0.00131	0.33600
3.500	0.319	0.1199	0.01450	0.00145	0.43600

MESSUNG 35

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.1990E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1736 MOL/L
 WASSER 0.2600 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.844	0.0918	0.01270	0.00348	0.00453
0.683	0.775	0.0847	0.02370	0.00340	0.03020
1.367	0.736	0.0904	0.02550	0.00322	0.07560
2.217	0.640	0.0937	0.02340	0.00307	0.16720
2.917	0.540	0.0944	0.02140	0.00293	0.25300
3.600	0.449	0.0937	0.01840	0.00310	0.32900

MESSUNG 36

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2012E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1736 MOL/L
 WASSER 0.5750 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.822	0.0929	0.01550	0.00039	0.00987
0.717	0.737	0.0871	0.02580	0.00055	0.06050
1.450	0.642	0.0940	0.02420	0.00070	0.15100
2.083	0.543	0.0904	0.02190	0.00076	0.24200
2.967	0.412	0.0928	0.01800	0.00132	0.35300

MESSUNG 37

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2012E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1736 MOL/L
 WASSER 1.0830 MOL/L

ZEIT		COBALT3+		BENZYLACETAT	
IN STD	TOLUOL IN MOL/L		BENZALDEHYD		BENZOESAEURE
0.0	0.835	0.0889	0.01470	0.00024	0.00620
0.683	0.739	0.0840	0.02730	0.00063	0.04920
1.250	0.651	0.0840	0.02660	0.00072	0.13100
2.100	0.530	0.0911	0.02290	0.00075	0.24800
3.033	0.396	0.0898	0.01820	0.00125	0.36100

MESSUNG 38

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2001E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1736 MOL/L
 WASSER 2.3150 MOL/L

ZEIT		COBALT3+		BENZYLACETAT	
IN STD	TOLUOL IN MOL/L		BENZALDEHYD		BENZOESAEURE
0.0	0.834	0.0868	0.01520	0.00019	0.00665
0.717	0.750	0.0774	0.02810	0.00039	0.03870
1.583	0.664	0.0815	0.03000	0.00066	0.10400
2.350	0.557	0.0867	0.02680	0.00112	0.19760
3.083	0.453	0.0891	0.02230	0.00108	0.28900
3.800	0.365	0.0867	0.01890	0.00128	0.36700

MESSUNG 39

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2017E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1736 MOL/L
 WASSER 0.7770 MOL/L

ZEIT		COBALT3+		BENZYLACETAT	
IN STD	TOLUOL IN MOL/L		BENZALDEHYD		BENZOESAEURE
0.0	0.830	0.0897	0.01450	0.00240	0.00758
0.717	0.763	0.0826	0.02690	0.00380	0.05130
1.367	0.674	0.0924	0.02730	0.00053	0.13200
2.550	0.482	0.0931	0.02140	0.00070	0.30500
3.250	0.390	0.0933	0.01800	0.00089	0.39000

MESSUNG 40

SAUERSTOFFGEHALT IM GAS VOR EINTRITT IN DEN REAKTOR 100.00 PROZENT
 KONZENTRATION DES SAUERSTOFFS IM GASRAUM 0.2032E-01 MOL/L
 KOBALT 0.1736 MOL/L
 WASSER 2.9680 MOL/L

ZEIT	TOLUOL	COBALT3+	BENZALDEHYD	BENZYLACETAT	BENZOESAEURE
IN STD	IN MOL/L				
0.0	0.831	0.0892	0.01500	0.00014	0.00613
0.700	0.762	0.0735	0.02820	0.00030	0.03070
1.350	0.715	0.0767	0.03170	0.00065	0.06100
2.050	0.668	0.0825	0.03210	0.00073	0.11100
2.917	0.579	0.0880	0.02890	0.00094	0.19600
3.667	0.483	0.0869	0.02520	0.00095	0.27500

10.2. Programmdokumentation

Zur Auswertung wurde nur ein eigenes Hauptprogramm und zwei Subroutinen FUN geschrieben, alle anderen Programme wurden dem Programmpaket in ihrer Standardform entnommen. Für PRIOR wurde das vorhandene Dummy-Programm benutzt, da keine Vorinformation über die Parameter vorlag.

10.2.1. Hauptprogramm

Das Hauptprogramm (siehe Abb. 28) ruft das NIMAX1 auf, die oberste Subroutine in der Hierarchie des Parameterschätzprogramms. Dieser Aufruf bewirkt das Einlesen der Daten und die Durchführung der Parameterschätzung. In den nachfolgenden Anweisungen werden die Modellvorausagen für die Konzentrations-Zeit-Kurven berechnet, mit den Meßwerten verglichen und ausgedruckt (siehe Anhang 10.3.1. und 10.3.2.).

Um die problemspezifischen Programme zu testen, wurden Test-Meßwerte rechnerisch erzeugt. Die zugrundegelegten Modellparameter wurden vom Parameterschätzprogramm auf drei bis fünf Stellen genau wiedergefunden.

Die wichtigsten Variablen des COMMON-Blocks, die zur

Erläuterung der Subroutinen in Anhang 10.2.2. und 10.2.3. erforderlich sind, seien aufgeführt (siehe dazu Kap. 3.2.):

Q(I), I = 1,...5 Modellvoraussage für die Konzentrationen von Co^{3+} , PhCHO , PhCH_2OAc , PhCOOH , H_2O

P(I), I = 1,...5 Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten, z.B.

$$P(4) = \frac{d[\text{PhCOOH}]}{dt}$$

FX(I,J) Jacobi-Matrix, Ableitung der Bildungsgeschwindigkeiten nach den Konzentrationen,

$$\text{z.B. } FX(1,3) = \frac{\partial \frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt}}{\partial [\text{PhCH}_2\text{OAc}]}$$

FTH(I,J) Ableitung der Bildungsgeschwindigkeiten nach den Parametern,

$$\text{z.B. } FTH(2,8) = \frac{\partial \frac{d[\text{PhCHO}]}{dt}}{\partial \frac{k_{38}}{k_{44}}}$$

C1(I) Modellparameter, z.B. $C1(1) = K_1 K_2 K_3$

A(I,J) Feld der Meßwerte, z.B. $A(138,4) = [\text{PhCOOH}]$ am 138. Meßpunkt

BV(IB,IK) Feld der Runvariablen (Variablen, die während einer Messung konstant gehalten werden),
z.B. $BV(16,8) = 0,26 = \text{Kobalt-Gesamt-Konzentration der Messung 16}$

H1 Toluolkonzentration, aus den Koeffizienten der Parabel dritter Ordnung berechnet (siehe Kap. 6.1.2.)

H4 Sauerstoffkonzentration in der Lösung

H5 Co^{2+} -Konzentration

```

COMMON C(25,25),G1(25,25),FSCA,G(25,25),F(25),Y(25),EGV
1(25),FF(25),TITLE(20),CUB(25),CLB(25),PNL(25),NCON,LOUT,F3,
2NTH,F6,F7,METH,NPH,MD,LS,C1(25),V(5,5),QY(5),YTH(5,25),
3A(150,25),ICOV,DET,IDER,M,NY,NA,NX,NB,NTH2,NTH1,Q(10),P(10),
4FX(10,10),FTH(10,25),BV(25,25),TIME(150),IA(150),FN(10),
5XTH(10,25),XTTH(10,25),H1,H2,H4,H5,H14,H15
DIMENSION DIF(4)
DO 9999 I=1,10
9999 C1(I)=1.
CALL NLMAX1
WRITE(6,13)
13  FORMAT(1H //1H0,5X,20HLOESUNG DER DIFF-GLN//)
CONTINUE
DO 20 MU=1,M
CALL DER(1,MU)
IF(IA(MU).EQ.0) GOTO 60
MMMM=IA(MU)
PRO=BV(MMMMM,7)/0.000193
WRITE(6,21)PRO,MMMM
21  FORMAT(1H //F8.2,17H PROZENT 02, RUN ,I3/)
60  IF(IA(MU).NE.0) IB=IA(MU)
DO 4010 I=1,4
IK=I+13
4010 Q(I)=Q(I)*BV(IB,IK)
WRITE(6,11)MU,TIME(MU),(Q(I),I=1,6)
DO 4020 I=1,4
IK=I+13
4020 Q(I)=Q(I)/BV(IB,IK)
DO 61 I=1,4
61  DIF(I)=(Q(I)/A(MU,I)-1)*100
WRITE(6,14)(DIF(I),I=1,4)
14  FORMAT(1H ,F47.0,5F16.0)
WRITE(6,12)Q(7),H1,H5,H4,H14,H15
11  FORMAT(1H ,I11,E16.6,E20.6,5E16.6)
12  FORMAT(1H ,E47.6,5E16.6/)
IF(LS.EQ.2) GOTO 4
20  CONTINUE
4   CONTINUE
END

```

Abb. 28 Hauptprogramm

10.2.2. Subroutine FUN für die Messungen ohne Sauerstoff

Auf den nächsten Seiten (Abb. 29) ist die Subroutine FUN aufgeführt, der das Modell 15 der Auswertung der Messungen ohne Sauerstoff zugrunde liegt.

Als erste Anweisung nach dem COMMON-Block erfolgt eine Verzweigung durch den Steuerparameter II. Der Aufruf mit $II = 3$ erfolgt nur einmal am Anfang und wird hier dazu benutzt, eine Normierung aller Konzentrations-Meßwerte auf bestimmte Bezugsgrößen BV durchzuführen. Dies ermöglicht es, für jede gemessene Komponente einer Messung einen Meßfehler festzulegen, der nur für diese bestimmte Messung gilt. Damit wird erreicht, daß die Gewichtung der Abweichungen zwischen Modellvoraussagen und Meßwerten bei der Parameterschätzung genau entsprechend den Meßfehlern in jeder Messung erfolgt.

Die Hilfsgrößen A1, A2 und A3 dienen zur Normierung der Modellparameter, die alle in einer Größenordnung liegen sollen. Diese Normierung ist erforderlich, da sonst die FTH-Matrix schlecht konditioniert ist und das Suchverfahren unbrauchbare Ergebnisse liefert.

Die folgenden Zeilen des Programms enthalten die Wertzuweisungen an den Vektor P, der die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten enthält, und die Wertzuweisungen an die Jacobi-Matrix und die FTH-Matrix. Dem Vektor P liegen die Gleichungen (6-26) - (6-29) zugrunde.

```

SUBROUTINE FUN(II,JJ,IB,T)
COMMON C(25,25),G1(25,25),PSCA,G(25,25),F(25),Y(25),EGV
1(25),FF(25),TITLE(20),CUB(25),CLB(25),PNL(25),NCON,LOUT,F3,
2NTH,F6,F7,METH,NPH,MD,LS,C1(25),V(5,5),QY(5),YTH(5,25),
3A(150,25),ICOV,DET,IDER,M,NY,NA,NX,NB,NTH2,NTH1,Q(10),P(10),
4FX(10,10),FTH(10,25),BV(25,25),TIME(150),IA(150),FN(10),
5XTH(10,25),XTTH(10,25),H1,H2,H4,H5,H14,H15
DIMENSION SX(2,2),STH(2,6),SX4(4),STH4(6)
GOTO(1,1,3),II
3 N=0
4000 N=N+1
IF(IA(N).NE.0) NN=IA(N)
DO 4010 I=1,4
IK=I+13
4010 A(N,I)=A(N,I)/BV(NN,IK)
IF(N.LT.M) GOTO 4000
NBV=H1
DO 4001 N=1,NBV
DO 4002 I=1,4
IK=I+13
4002 BV(N,I)=BV(N,I)/BV(N,IK)
4001 CONTINUE
RETURN
1 DO90 I=1,NX
IF(Q(I))101,90,90
90 CONTINUE
DO 4030 I=1,4
IK=I+13
4030 Q(I)=Q(I)*BV(IB,IK)
A2=2.235
A3=15.78
A1=2.5
Q(5)=0
Q(7)=0
Q(6)=0
H0=266-7.5*T
H1=BV(IB,9)*T**3+Bv(IB,10)*T**2+Bv(IB,11)*T+Bv(IB,12)
H5=Bv(IB,8)-Q(1)
IF(H5.GT.C1(4)) H5=C1(4)
H4=0
H14=0
H15=0
F(1)=-2*C1(1)*A1*SQRT(H1)*Q(1)**2/H5-C1(2)*A2*SQRT(Q(3))*Q(1)
1**2*2/H5-2*C1(3)*A3*Q(2)*Q(1)**2/H5-3.11E-3*Q(1)**2/H5**2
F(2)=C1(2)*A2*SQRT(Q(3))*Q(1)**2/H5-C1(3)*A3*Q(2)*Q(1)**2/H5
F(3)=C1(1)*A1*SQRT(H1)*Q(1)**2/H5-C1(2)*A2*SQRT(Q(3))*Q(1)**2/H5
F(4)=C1(3)*A3*Q(2)*Q(1)**2/H5
GOTO(5,6),II
6 Z=Q(1)**2/H5
VSTR=-1
IF(H5.GE.C1(4)) VSTR=0
DC03=(2*Q(1)*H5-VSTR*Q(1)**2)/H5**2
DC033=(2*Q(1)*H5**2-Q(1)**2*H5*VSTR)/H5**4
Z2=0
IF(H5.GE.C1(4)) Z2=-Q(1)**2/C1(4)**2
Z22=0

```

Abb. 29 Subroutine FUN für die Messungen ohne Sauerstoff

```

IF(H5,GE,C1(4)) Z22=Q(1)**2*(-2)/C1(4)**3
FX(1,1)=-2*C1(1)*A1*SQRT(H1)*DC03-2*C1(2)*A2*SQRT(Q(3))*DC03
1-2*C1(3)*A3*Q(2)*DC03-3.11E-3*DC032
FX(1,2)=-2*C1(3)*A3*Z
FX(1,3)=-C1(2)*A2*Z*Q(3)**(-0.5)
FX(1,4)=0
FX(2,1)=-C1(3)*A3*Q(2)*DC03+C1(2)*A2*SQRT(Q(3))*DC03
FX(2,2)=-C1(3)*A3*Z
FX(2,3)=+C1(2)*A2*Z/2*Q(3)**(-0.5)
FX(2,4)=0
FX(3,1)=C1(1)*A1*SQRT(H1)*DC03-C1(2)*A2*SQRT(Q(3))*DC03
FX(3,2)=0
FX(3,3)=-C1(2)*A2*Z/2*Q(3)**(-0.5)
FX(3,4)=0
FX(4,1)=C1(3)*A3*Q(2)*DC03
FX(4,2)=C1(3)*A3*Z
FX(4,3)=0
FX(4,4)=0
FTH(1,1)=-2*SQRT(H1)*Z*A1
FTH(1,2)=-2*SQRT(Q(3))*Z*A2
FTH(1,3)=-2*Q(2)*Z*A3
FTH(1,4)=-3.11E-3*Z22-2*C1(1)*A1*SQRT(H1)*Z2
1-2*C1(2)*A2*SQRT(Q(3))*Z2-2*C1(3)*A3*Q(2)*Z2
FTH(2,1)=0
FTH(2,2)=SQRT(Q(3))*Z*A2
FTH(2,3)=-Q(2)*Z*A3
FTH(2,4)=F(2)/Z*Z2
FTH(3,1)=SQRT(H1)*Z*A1
FTH(3,2)=-SQRT(Q(3))*Z*A2
FTH(3,3)=0
FTH(3,4)=F(3)/Z*Z2
FTH(4,1)=0
FTH(4,2)=0
FTH(4,3)=Q(2)*Z*A3
FTH(4,4)=F(4)/Z*Z2
5 DO 4044 I=1,4
  IK=I+13
  Q(I)=Q(I)/BV(IB,IK)
4044 F(I)=F(I)/BV(IB,IK)
  GOTO(8,9),II
9 DO 3033 I=1,4
  DO 3033 J=1,4
  IN=J+13
  IK=I+13
  FX(I,J)=FX(I,J)/BV(IB,IK)*BV(IB,IN)
3033 FTH(I,J)=FTH(I,J)/BV(IB,IK)
  GOTO 8
101 LS=2
8 RETURN
END

```

Abb. 29 Fortsetzung

10.2.3. Subroutine FUN für die Messungen mit Sauerstoff

Bei der Beteiligung von Sauerstoff an den Reaktionen wird der Vektor P der Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Gleichungen (6-11) - (6-15) berechnet (siehe Abb. 30). Es ist hierbei eine programmiertechnisch zweckmäßige Abkürzung, die Konzentration der Radikale $\text{PhCO}\cdot$ und $\text{PhCH}_2\cdot$, Q(6) und Q(7) in der Programmnamenklatur, gemäß den Gleichungen (6-18) und (6-19) explizit auszurechnen.

Wegen der Annahme der Quasistationarität der Radikale lassen sich die Konstanten k_{11} , k_{19} , k_{32} , k_{38} , k_{41} und k_{44} nicht einzeln bestimmen, sondern nur die Verhältnisse der Konstanten zweier Konkurrenzreaktionen, z.B. k_{11}/k_{41} . Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Reaktionen zwischen Radikalen und Sauerstoff liegen in der Größenordnung $2 \cdot 10^{11} \text{ l/mol}\cdot\text{h}$ [28]. Im Programm wird k_{41} und k_{44} dieser Wert zugewiesen, wodurch sich die Größenordnung der quasistationären Radikal-Konzentrationen berechnen läßt.

Eine analytische Differentiation des Vektors P zur Berechnung der FX- und FTH-Matrix ist hier viel zu aufwendig. Sie wird deshalb durch eine numerische Berechnung von Differenzenquotienten ersetzt. Die Subroutine FUN in Abb. 31 ruft die Subroutine FFUN in Abb. 30 auf, die ihr den Vektor P liefert und die Bildung von Differenzenquotienten erlaubt.

Als ein besonderes Problem erwies sich die Lösung der kubischen Gleichung (6-24) zur Berechnung der Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit. Mit Hilfe der Formel von Cardan [29] wurde eine analytische Lösung erhalten, die gelegentlich aufgrund von Rundungsfehlern nur auf eine Zehnerpotenz genau war. In einem anschließenden Newton'schen Näherungsverfahren wurde die Lösung auf 8 Stellen verbessert. Die Subroutine KUBIKW (siehe Abb. 31), die vom FFUN vor der Berechnung des Vektors P aufgerufen wird, liefert die analytische Lösung nach der Formel von Cardan. Als physikalisch sinnvolle von den drei erhaltenen Lösungen wählt das Programm die größte derjenigen Sauerstoffkonzentrationen aus, die kleiner als die Sättigungskonzentration sind.

```

SUBROUTINE FFUN(II,JJ,IB,T)
LOGICAL NULLST
C   DOUBLE PRECISION XX,XX1,XX2,XX3,02,03,04
COMMON C(25,25),G1(25,25),FSCA,G(25,25),F(25),Y(25),EGV
1(25),FF(25),TITLE(20),CUB(25),CLB(25),PNL(25),NCON,LOUT,F3,
2NTH,F6,F7,METH,NFH,MD,LS,C1(25),V(5,5),QY(5),YTH(5,25),
3A(150,25),ICOV,DET,IDER,M,NY,NA,NX,NB,NTH2,NTH1,Q(10),P(10),
4FX(10,10),FTH(10,25),BV(25,25),TIME(150),IA(150),FN(10),
5XTH(10,25),XTTH(10,25),H1,H2,H4,H5,H14,H15
DIMENSION SX(2,2),STH(2,6),SX4(4),STH4(6),C2(25)
GOTO(1,1,3),II
3   N=0
4000 N=N+1
    IF(IA(N),NE,0) NN=IA(N)
    DO 4010 I=1,4
        IK=I+13
4010 A(N,I)=A(N,I)/BV(NN,IK)
    IF(N,LT,M) GOTO 4000
    NBV=H1
    DO 4001 N=1,NBV
        DO 4002 I=1,4
            IK=I+13
4002 BV(N,I)=BV(N,I)/BV(N,IK)
4001 CONTINUE
    RETURN
1   DO90 I=1,4
    IF(Q(I))101,90,90
90  CONTINUE
    IF(Q(5),LE,0.0) Q(5)=0.
    DO 4030 I=1,4
        IK=I+13
4030 Q(I)=Q(I)*BV(IB,IK)
    A2=1.E+7
    A3=2.235E+0
    A4=4.E+9
    A5=15.78E+0
    A6=0.02E+0
    A7=4.E-1
    A1=2.5E+0
    A8=1.E+9
    A9=2.E+7
    HK21=2.E+11
    HK24=2.E+11
    C2(1)=C1(1)*A1
    C2(2)=C1(2)*A2
    C2(3)=C1(3)*A3
    C2(4)=C1(4)*A4
    C2(5)=C1(5)*A5
    C2(6)=C1(6)*A6
    C2(7)=C1(7)*A7
    C2(8)=C1(8)*A8
    C2(9)=C1(9)*A9

```

Abb. 30 Subroutine FFUN für die Messungen mit Sauerstoff

```

IF(T,EQ,0)H4=BV(1B,13)
H0=266-7,5*T
H1=BV(1B,9)*T**3+Bv(1B,10)*T**2+Bv(1B,11)*T+Bv(1B,12)
H10=Q(2)/(C2(6)*H1)+1
H5=Bv(1B,8)-Q(1)
IF(H5,GT,0,1755) H5=0,1755
C2(10)=1/(1+1/C1(10)*Q(1)/H5)
Z1=2*C2(10)-1
H8=C2(6)*H1/Q(2)+1
H9=1-2/H8
H10=Q(2)/(C2(6)*H1)+1
H16=C2(4)*Q(1)/(1+C2(7)*Q(5))+C2(8)*C2(7)*Q(5)
1/(1+C2(7)*Q(1))
H17=C2(2)*Q(1)/(1+C2(7)*Q(5))+C2(9)*Q(1)*
1C2(7)*Q(5)/(1+C2(7)*Q(5))
Z=0,5D+0+0,5D+0*C2(10)
AAA=(H0/6,53426E+5+0,004029)*Z
BV7=,2446*Bv(1B,7)
XX=HK21*HK24*H9
XX1=HK21*H16+H17*HK24*H9-BV7*HK21*HK24*H9
1+AAA*HK21*HK24*H9*C2(1)*SQRT(H1)*Q(1)**2/H5+AAA*HK21*HK24*(2/H10)
2*C2(5)*Q(2)*Q(1)**2/H5+AAA*HK24*C2(5)*Q(2)*Q(1)**2/H5*HK21/Z
XX2=H16*H17-BV7*HK21*H16-BV7*H17*HK24*H9
2+AAA*HK21*H16*C2(1)*SQRT(H1)*Q(1)**2/H5+AAA*HK24*
3H17*C2(5)*Q(2)*Q(1)**2/H5/Z
XX3=-BV7*H17*H16
IF(BV(1B,7),EQ,0) GOTO 333
XX4=XX1/XX
XX5=XX2/XX
XX6=XX3/XX
CALL KUBIKW(XX4,XX5,XX6,H4,BV7)
4050 O2=H4-(H4**3+XX4*H4**2+XX5*H4+XX6)/(3*H4**2+2*XX4*H4+XX5)
H4=O2
O3=O2*(1,+1,E-8)
O3=O3**3+XX4*O3**2+XX5*O3+XX6
O4=O2*(1,-1,E-8)
O4=O4**3+XX4*O4**2+XX5*O4+XX6
NULLST=(O3,GE,0,0,AND,O4,LE,0,0),OR,(O3,LE,0,0,AND,O4,GE,0,0)
IF(NULLST) GOTO 4051
GOTO 4050
4051 CONTINUE
WRITE(6,334)T,H4
334 FORMAT(1H ,10HTIME ,2E16,6/)
GOTO 223
333 H4=0
223 IF(H4)204,213,213
204 H4=0
213 H6=C2(4)*Q(1)+HK24*H4*H9
H7=C2(2)*Q(1)+HK21*H4
Q(6)=C2(5)*Q(2)*Q(1)**2/H5/(H16+HK24*H4*H9)
Q(7)=(C2(1)*SQRT(H1)*Q(1)**2/H5+HK24*Q(6)*H4**2/H10)/(H17
1+HK21*H4)
H3=(HK21*H4*Q(7)+HK24*H4*Q(6))/3600,
H14=H3/0,069
IF(BV(1B,7),EQ,0) GOTO 303
H15=(BV(1B,7)-0,05*H0*H3)/BV(1B,7)

```

```
GOTO 304
303 H15=0
304 F(1)=-C2(1)*SQRT(H1)*Q(1)**2/H5+Z1*HK21*Q(7)*H4-C2(2)*Q(7)*Q(1)
1/(1+C2(7)*Q(5))-
12*C2(3)*SQRT(Q(3))*Q(1)**2/H5-C2(5)*Q(2)*Q(1)**2/H5
1-C2(4)*Q(6)*Q(1)
2/(1+C2(7)*Q(5))+HK24*Q(6)*H4+C2(8)*Q(6)*C2(7)*Q(5)
3/(1+C2(7)*Q(5))-3.11E-3*Q(1)**2/H5**2
4-C2(9)*Q(7)*Q(1)*C2(7)*Q(5)/(1+C2(7)*Q(5))
C O2=BV7-AAA*(HK21*H4*Q(7)+HK24*H4*Q(6))/Z
C WRITE(6,555)O2
555 FORMAT(E16.6/)
F(2)=HK21*Q(7)*H4+C2(3)*SQRT(Q(3))*Q(1)**2/H5-C2(5)*Q(2)*Q(1)
1**2/H5
1-HK24*Q(6)*H4*2/(1+C2(6)*H1/Q(2))+C2(8)*C2(7)*Q(5)*Q(6)/
2(1+C2(7)*Q(5))
F(3)=-C2(3)*SQRT(Q(3))*Q(1)**2/H5+C2(2)*Q(7)*Q(1)/(1+C2(7)*Q(5))
1+C2(9)*Q(7)*Q(1)*C2(7)*Q(5)/(1+C2(7)*Q(5))
F(4)=HK24*Q(6)*H4+C2(4)*Q(6)*Q(1)/(1+C2(7)*Q(5))
F(5)=C2(10)*HK21*Q(7)*H4+HK24*Q(6)*H4-C2(4)*Q(6)*Q(1)/(1+C2(7)*
1Q(5))-C2(3)*SQRT(Q(3))*Q(1)**2/H5
DO 4044 I=1,4
IK=I+13
Q(I)=Q(I)/BV(IB,IK)
4044 P(I)=P(I)/BV(IB,IK)
GOTO 5
101 LS=2
WRITE(6,306)T,(Q(I),I=1,6)
WRITE(6,306)Q(7),H1,H5,H4,H14,H15,H4
306 FORMAT(1H //7E16.6)
5 RETURN
END
```

Abb. 30 Fortsetzung

```

SUBROUTINE FUN(II,JJ,IB,T)
COMMON C(25,25),G1(25,25),PSCA,G(25,25),F(25),Y(25),EGV
1(25),FF(25),TITLE(20),CUB(25),CLB(25),PNL(25),NCON,LOUT,F3,
2NTH,F6,F7,METH,NPH,MD,LS,C1(25),V(5,5),QY(5),YTH(5,25),
3A(150,25),ICOV,DET,IDER,M,NY,NA,NX,NB,NTH2,NTH1,Q(10),P(10),
4FX(10,10),FTH(10,25),BV(25,25),TIME(150),IA(150),FN(10),
5XTH(10,25),XTTH(10,25),H1,H2,H4,H5,H14,H15
DIMENSION PF(5),QR(5)
GOTO(1,2,3),II
3 DO 10 I=1,NX
10 FX(I,4)=0
CALL FFUN(3,0,0,0.)
Q(5)=0.
Q(6)=0.
Q(7)=0.
RETURN
1 CALL FFUN(II,JJ,IB,T)
RETURN
2 CALL FFUN(II,JJ,IB,T)
AA=0.0001
BB=1.+AA
EE=1.+AA
20 DO 20 I=1,NX
QQ(I)=Q(I)
PP(I)=P(I)
DO 30 I=1,3
Q(I)=Q(I)*EE
CALL FFUN(II,JJ,IB,T)
DO 31 J=1,NX
31 FX(J,I)=(F(J)-PP(J))/(Q(I)-QQ(I))
30 Q(I)=Q(I)/EE
IF(NX.EQ.4)GOTO 50
Q(5)=Q(5)*EE
CALL FFUN(II,JJ,IB,T)
DO 51 J=1,NX
51 FX(J,5)=(F(J)-PP(J))/(Q(5)-QQ(5))
Q(5)=Q(5)/EE
50 DO 40 I=1,NTH
C1(I)=C1(I)*BB
CALL FFUN(II,JJ,IB,T)
DO 41 J=1,NX
41 FTH(J,I)=(F(J)-PP(J))/C1(I)/AA
40 C1(I)=C1(I)/BB
DO 57 I=1,NX
Q(I)=QQ(I)
F(I)=PP(I)
57 RETURN
END
SUBROUTINE KUBIKW(A,B,C,X,BV7)
C LOESUNG DER GL  $X^3 + A X^2 + B X + C = 0$ , FORMEL VON CARDAN
DIMENSION XW(3)
X13=1./3.
X43=4./3.
P=B-X13*A**2
Q=2.E+0*(A/3.E+0)**3-A*B/3.E+0+C
Y1=((P/3.E+0)**3+(Q/2.E+0)**2)

```

Abb. 31 Subroutine FUN
und
Subroutine KUBIKW
für die Messun-
gen mit Sauer-
stoff

```

IF(Y1,LT,0.E+0) GOTO 10
Y1=SQRT(Y1)
Y2=-Q/2.E+0+Y1
IF(Y2,NE,0.E+0) GOTO 14
Y21=0.E+0
GOTO 15
14 Y21=(ABS(Y2))*X13
15 IF(Y2,LT,0.E+0)Y21=-Y21
Y4=-Q/2.E+0-Y1
IF(Y4,NE,0.E+0) GOTO 17
Y41=0.E+0
GOTO 18
17 Y41=(ABS(Y4))*X13
18 IF(Y4,LT,0.E+0)Y41=-Y41
Y=Y21+Y41
Y=Y-A/3.E+0
X=Y
RETURN
10 R=SQRT(-X43*F)
Y1=4.E+0*Q/(-X43*F)**1.5E+0
IF(ABS(Y1).GE.1.E+0) Y1=SIGN(1.E+0,Y1)
EPS=(X13)*ARSIN(Y1)
PISE=1.0471975511
XW(1)=R*SIN(EPS)-A/3.E+0
XW(2)=R*SIN(PISE-EPS)-A/3.E+0
XW(3)=-R*SIN(PISE+EPS)-A/3.E+0
C WRITE(6,20)(XW(I),I=1,3)
20 FORMAT(1H ,10HWURZELN ,3E16.6/)
DO 30 I=1,3
30 IF(XW(I).GT,BV7) XW(I)=-100.
X=AMAX1(XW(1),XW(2),XW(3))
RETURN
END

```

Abb. 31 Fortsetzung

10.3. Ausdruck der Rechenergebnisse

10.3.1. Ausdruck des Parameterschätzprogramms bei der Auswertung der Messungen ohne Sauerstoff

Die folgenden Seiten enthalten einen Ausdruck des Parameterschätzprogramms für die Anpassung des Modells 15 auf die Messungen ohne Sauerstoff.

In der dritten Zeile ist die im Datensatz vorgegebene Varianz der Meßwerte protokolliert. Da die Konzentrationen im Programm alle so normiert werden, daß sie in der Größenordnung von eins liegen, ist die Varianz gleich dem Quadrat des geschätzten relativen Fehlers. Danach folgt ein Protokoll der Runvariablen und der gemessenen Konzentrationen für jede Messung und eine Auflistung der vorgegebenen oberen und unteren Grenzen und der Startwerte für die Parametersuche.

Zum Erzeugen dieses Ausdrucks wurde die Parametersuche von einem früher gefundenen Optimum aus gestartet und kein besseres Optimum gefunden, es wurde nur siebenmal ein Vergleich zwischen Modell- und Meßwerten vorgenommen und die Suche dann abgebrochen. Die dafür benötigte Rechenzeit auf dem TR440-Rechner der RUB betrug 62 s. Im allgemeinen wurden ca. 50 Vergleiche mit etwa 10 min Rechenzeit zur Anpassung eines Modells benötigt.

Der Wert der Zielfunktion im Optimum (maximum of objective function) erlaubt einen Vergleich mit anderen Modellen.

Die Werte des Gradienten ($\frac{dG(\theta)}{d\theta}$) sind klein im Vergleich zur Zielfunktion und zeigen, daß das gefundene Optimum dicht in der Nähe des Maximums liegt. Die Eigenwerte der Hess'schen Matrix ($\frac{\partial^2 G}{\partial \theta_i \partial \theta_j}$) sind alle negativ, ein Zeichen, daß das Verfahren konvergiert hat.

Die Residuen sind die Abweichungen zwischen den normierten Modellvoraussagen und den normierten Meßwerten.

Die Standardabweichung der Parameter beträgt 1,5 - 3 % .

Aus der Kovarianz-Matrix der Parameter läßt sich entnehmen, daß die Parameter mit Korrelationskoeffizienten zwischen 0,7 und 0,8 nur wenig korreliert sind.

Mit Hilfe der principal components lassen sich Vertrauensbereiche der Parameter berechnen, innerhalb derer die Zielfunktion nur um einen vorgegebenen Betrag kleiner wird.

Der darauffolgende Teil des Ausdrucks, der aus Platzgründen nicht mehr abgebildet ist, enthält den Vergleich zwischen den Modellvoraussagen und den Meßwerten (siehe Abb. 14 bis 17), der vom Hauptprogramm berechnet wird.

4	INIT, COND.	0.144000E+00	0.552000E-02	0.141000E-01	0.364000E-02	0.341000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.277000E+00	-0.318620E-02	0.299400E-01	-0.117320E+00	0.829700E+00
		0.0	0.800000E-01	0.700000E-02	0.300000E-02	0.700000E-02	
18	0.650000E+00	0.109500E+00	0.652000E-02	0.213000E-01	0.599000E-02		
19	0.126700E+01	0.721000E-02	0.231000E-01	0.673000E-02			
20	0.984000E-01	0.711000E-02	0.264000E-01	0.793000E-02			
21	0.198300E+01	0.745000E-01	0.745000E-02	0.110510E-01			
22	0.401700E+01	0.508000E-01	0.314000E-01				
5	INIT, COND.	0.154500E+00	0.337000E-02	0.112000E-01	0.426000E-02	0.343000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.277000E+00	-0.692410E-03	0.696136E-02	-0.284230E-01	0.313260E+00
		0.0	0.900000E-01	0.350000E-02	0.250000E-01	0.100000E-01	
23	0.617000E+00	0.114600E+00	0.368000E-02	0.188000E-01	0.774000E-02		
24	0.125000E+01	0.106000E+00	0.206300E-01	0.206300E-01	0.871000E-02		
25	0.218700E+01	0.359000E-01	0.224000E-01	0.104200E-01			
26	0.236000E+01	0.357000E-02	0.224000E-01	0.104200E-01			
27	0.426700E+01	0.634000E-01	0.274000E-01	0.125400E-01			
28	0.530000E+01	0.535000E-01	0.371000E-02	0.293000E-01	0.133300E-01		
6	INIT, COND.	0.137000E+00	0.604000E-02	0.147000E-01	0.330000E-02	0.347000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.277000E+00	-0.337900E-03	0.531052E-02	-0.284970E-01	0.116710E+01
		0.0	0.900000E-01	0.850000E-02	0.260000E-01	0.800000E-02	
29	0.650000E+00	0.104800E+00	0.750000E-02	0.308500E-01	0.514000E-02		
30	0.126700E+01	0.721000E-02	0.231000E-01	0.673000E-02			
31	0.984000E-01	0.711000E-02	0.264000E-01	0.793000E-02			
32	0.198300E+01	0.745000E-01	0.745000E-02	0.110510E-01			
33	0.455000E+01	0.530000E-01	0.913000E-02	0.301000E-01	0.871000E-02		
			0.935000E-02	0.325000E-01	0.101200E-01		
7	INIT, COND.	0.141600E+00	0.566000E-02	0.406000E-01	0.432000E-02	0.340000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.277000E+00	-0.669560E-04	0.245893E-02	-0.247090E-01	0.849720E+00
		0.0	0.900000E-01	0.800000E-02	0.700000E-01	0.900000E-02	
34	0.583000E+00	0.108600E+00	0.672000E-02	0.669000E-01	0.641000E-02		
35	0.126700E+01	0.721000E-02	0.231000E-01	0.673000E-02			
36	0.984000E-01	0.711000E-02	0.264000E-01	0.793000E-02			
37	0.198300E+01	0.745000E-01	0.745000E-02	0.110510E-01	0.109700E-01		
38	0.468300E+01	0.370000E-01	0.873000E-02	0.810000E-01	0.120000E-01		
8	INIT, COND.	0.139000E+00	0.145000E-01	0.138000E-01	0.475000E-02	0.331000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.277000E+00	-0.438780E-02	0.381097E-01	-0.748800E-01	0.856140E+00
		0.0	0.900000E-01	0.136000E-01	0.250000E-01	0.130000E-01	
39	0.600000E+00	0.114600E+00	0.359000E-01	0.206300E-01	0.959000E-02		
40	0.126700E+01	0.721000E-02	0.231000E-01	0.673000E-02			
41	0.984000E-01	0.711000E-02	0.264000E-01	0.793000E-02			
42	0.198300E+01	0.745000E-01	0.745000E-02	0.110510E-01	0.146500E-01		
		0.372000E-01	0.119000E-01	0.304000E-01	0.168500E-01		

9	INIT, COND.	0.122000E+00	0.364000E-02	0.100000E-01	0.285000E-02	0.277000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.222000E+00	-0.219030E-02	0.188133E-01	-0.517250E-01	0.529900E+00
43	0.633000E+00	0.0	0.800000E-01	0.450000E-02	0.200000E-01	0.700000E-02	
44	0.198000E+01	0.851000E-01	0.461000E-02	0.178000E-01	0.528000E-02		
45	0.262700E+01	0.187000E-01	0.410000E-02	0.209000E-01	0.634000E-02		
46	0.482000E+01	0.491000E-02	0.515000E-02	0.224000E-01	0.734000E-02		
47	0.510000E+01	0.384000E-01	0.547000E-02	0.259000E-01	0.882000E-02		
10	INIT, COND.	0.717000E-01	0.388000E-02	0.560000E-02	0.139000E-02	0.169000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.133000E+00	0.0	0.0	-0.931100E-02	0.855000E+00
48	0.662700E+00	0.0	0.400000E-01	0.330000E-02	0.120000E-01	0.300000E-02	
49	0.198000E+01	0.457000E-01	0.507000E-02	0.114000E-01	0.288000E-02		
50	0.398000E+01	0.398000E-01	0.577000E-02	0.124000E-01	0.304000E-02		
51	0.325000E+01	0.301000E-01	0.551000E-02	0.137000E-01	0.348000E-02		
52	0.483300E+01	0.258000E-01	0.581000E-02	0.146000E-01	0.386000E-02		
11	INIT, COND.	0.141700E+00	0.418000E-02	0.102000E-01	0.204000E-02	0.696000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.289000E+00	0.0	0.0	-0.700000E-02	0.835000E+00
53	0.617000E+00	0.0	0.100000E+00	0.700000E-02	0.200000E-01	0.700000E-02	
54	0.398000E+01	0.398000E-01	0.782000E-02	0.509100E-01	0.531000E-02		
55	0.727000E+01	0.463000E-01	0.786000E-02	0.247000E-01	0.727000E-02		
56	0.375000E+01	0.483000E-01	0.776000E-02	0.254000E-01	0.839000E-02		
12	INIT, COND.	0.145200E+00	0.429000E-02	0.937000E-02	0.187000E-02	0.309000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.289000E+00	-0.398110E-02	0.247241E-01	-0.582690E-01	0.838770E+00
57	0.667000E+00	0.0	0.100000E+00	0.650000E-02	0.220000E-01	0.601000E-02	
58	0.145000E+01	0.115100E+00	0.548000E-02	0.150000E-01	0.350000E-02		
59	0.283300E+01	0.761000E-01	0.636000E-02	0.198000E-01	0.465000E-02		
60	0.576700E+01	0.730000E-01	0.925000E-02	0.254000E-01	0.771000E-02		
13	INIT, COND.	0.150600E+00	0.424000E-02	0.800000E-02	0.198000E-02	0.387000E+00	0.100000E+01
		0.0	0.289000E+00	0.0	0.0	-0.225000E-01	0.860000E+00
61	0.650000E+00	0.0	0.100000E+00	0.650000E-02	0.200000E-01	0.700000E-02	
62	0.128300E+01	0.115200E+00	0.578000E-02	0.133000E-01	0.396000E-02		
63	0.195000E+01	0.789700E-01	0.609000E-02	0.133000E-01	0.477000E-02		
64	0.356700E+01	0.861000E-01	0.688000E-02	0.174000E-01	0.686000E-02		
		0.340000E-01	0.772000E-02	0.240000E-01	0.848000E-02		
PARAMETER LOWER BOUND							
1	0.100000E-01	0.500000E+02	PENALTY COEFFICIENT				
2	0.100000E-01	0.500000E+02	0.652627E-05				
3	0.100000E-01	0.500000E+02	0.135975E-04				
4	0.200000E-01	0.300000E+00	0.395163E-04				
			0.176583E-04				
PARAMETER INITIAL GUESSES							
0.642627E-01	0.134975E+00	0.394163E+00	0.175583E+00				
MAXIMUM OF OBJECTIVE FUNCTION							
			-0.1136837E+04				
PARAMETERS							
0.6426270E-01	0.1349750E+00	0.3941630E+00	0.17558370E+00				
FUNCTION EVALUATIONS							
		7	DERIVATIVE EVALUATIONS	2			

GRADIENT			
0.57971E+02	0.164143E+01	0.19467E+01	0.29489E+01
HESSIAN			
-0.31249E+07	0.267423E+06	0.126881E+06	0.270552E+06
0.267323E+06	-0.662055E+06	0.114137E+06	0.742255E+05
0.126881E+06	-0.114137E+06	-0.740532E+05	0.148490E+05
0.270552E+06	0.742255E+05	0.148490E+05	-0.127980E+06
EIGENVALUES OF SCALED HESSIAN			
-0.95847E+00	-0.973320E-01	-0.157207E+01	-0.137212E+01
PRINCIPAL COMPONENTS			
0.283064E-03	-0.562629E-03	-0.179607E-02	0.153399E-02
0.272569E-03	0.649443E-03	0.191546E-02	0.130183E-02
-0.209451E-03	-0.729973E-03	0.222121E-02	0.106359E-02
-0.348880E-03	0.489143E-03	-0.129427E-02	0.147317E-02
AUSWERTUNG DER MESSUNGEN 1 - 13			
MODEL	15		
RESIDUALS (COMPUTED-OBSERVED)			
1	0.230911E+00	-0.285602E+00	-0.121012E+00
2	0.408175E-01	-0.140558E+00	0.140558E+00
3	0.408175E-01	-0.237920E+00	0.563739E-01
4	0.315479E-01	-0.163014E+00	0.446396E-01
5	0.295784E-01	-0.121051E+00	-0.491931E-01
6	0.495246E-01	-0.255024E+00	-0.423193E-01
7	0.436908E-02	-0.212253E+00	0.274299E-01
8	-0.494202E-01	-0.124355E+00	0.987843E-01
9	-0.535836E-01	-0.156720E+00	0.987843E-01
10	0.248359E-01	-0.114248E+00	0.401331E-01
11	0.494202E-01	-0.140558E+00	0.140558E+00
12	0.494202E-01	-0.140319E+00	0.279841E-01
13	-0.105453E-01	-0.103720E+00	0.748043E-01
14	-0.394311E-01	-0.150567E+00	0.966393E-01
15	0.41173E-01	-0.111131E+00	0.706466E-01
16	0.629525E-01	-0.124912E+00	0.327282E-01
17	0.127405E+00	-0.116340E+00	-0.221103E-01
18	-0.310529E-01	-0.931397E-01	0.572894E-03
19	-0.487589E-01	-0.704097E+00	0.206331E-01
20	-0.64723E-03	-0.103791E+00	-0.304551E-02
21	0.638621E-01	-0.650425E-01	0.660936E-01
22	0.127666E+00	0.20052E+00	-0.104727E+00
23	0.349157E-01	0.369220E+00	-0.780405E-01
24	-0.181115E-01	0.508546E+00	-0.626496E-01
25	-0.440486E-01	0.595934E+00	-0.115331E+00
26			-0.701189E-02

27	0.307697E-01	0.487515E+00	-0.154916E+00	-0.116438E-01
28	0.519413E-01	0.745753E+00	-0.191050E+00	-0.589742E-02
29	0.859515E-02	-0.148973E+00	0.625715E-01	0.547742E-01
30	-0.477722E-01	-0.169110E+00	0.138550E+00	0.110519E+00
31	-0.934742E-02	-0.320623E+00	0.118095E+00	0.966307E-01
32	-0.107638E+00	-0.243379E+00	0.111474E+00	0.597337E-01
33	0.582829E-02	0.117150E+00	-0.292861E-01	0.131919E-01
34	-0.934665E-01	0.197845E+00	-0.266375E-01	0.145970E+00
35	-0.694571E-01	0.210608E+00	-0.620804E-01	0.180743E+00
36	0.644169E-02	0.110898E+00	-0.905597E-01	0.123470E+00
37	0.767706E-01	0.181694E+00	-0.136182E+00	0.125959E+00
38	0.830320E-01	-0.103663E+00	-0.603214E-01	-0.111211E-01
39	-0.625192E-01	-0.137536E+00	-0.182309E-01	0.423708E-01
40	0.756495E+00	-0.177077E+00	-0.182747E-01	-0.423116E-01
41	0.102629E-01	-0.154877E+00	-0.158585E-01	-0.158585E-01
42	0.150042E+00	-0.754408E-01	-0.699406E-01	-0.854354E-01
43	0.556414E-01	0.254086E-02	0.158560E-01	-0.127930E-01
44	0.233157E-01	0.349414E-01	0.227131E-01	0.228704E-01
45	0.349819E-01	0.733750E-01	0.128374E-01	0.469021E-01
46	0.981831E-01	0.630458E-01	-0.745894E-01	-0.451227E-01
47	0.259641E+00	-0.207226E+00	-0.869526E-01	-0.126724E+00
48	-0.627895E-01	-0.206130E+00	0.799729E-01	-0.192732E-01
49	0.257608E-02	-0.205413E+00	0.136618E+00	0.261479E+00
50	0.157924E-01	-0.238994E+00	0.220211E+00	0.397683E-01
51	0.138730E-01	-0.152915E+00	0.323804E-01	0.370035E-01
52	-0.404434E-03	-0.246335E+00	0.476144E-01	0.759835E-02
53	0.742100E-02	-0.280108E+00	0.101301E+00	-0.112818E-01
54	0.985859E-01	-0.222295E+00	0.179503E+00	-0.460074E-01
55	-0.457868E-02	-0.109960E+00	0.100395E+00	-0.771464E-01
56	-0.315200E-01	-0.164282E+00	0.150944E+00	0.515266E-01
57	-0.121435E-01	-0.149133E+00	0.209514E+00	0.105459E+00
58	0.292309E-01	-0.138132E+00	0.152328E+00	0.113629E+00
59	-0.100010E-02	-0.146245E+00	0.285483E+00	0.792935E-02
60	-0.202431E-01	-0.208537E+00	0.239107E+00	0.474585E-01
61	0.742754E-01	-0.243931E+00	0.234451E+00	0.369724E-01
62				-0.578981E-01
63				
64				

COVARIANCE MATRIX OF RESIDUALS

0.556656E-02	-0.476972E-02	-0.129565E-02	-0.215817E-02
-0.476972E-02	0.571553E-01	-0.163613E-01	-0.304207E-02
-0.129565E-02	-0.163613E-01	0.133148E-01	0.271938E-02
-0.215817E-02	-0.304207E-02	0.271938E-02	0.539245E-02
0.746094E-01	0.239307E+00	0.110972E+00	0.727292E-01

STANDARD DEVIATIONS OF RESIDUALS

```

LOG PROBABILITY      -0.5724850E+03
LOG LIKELIHOOD      -0.5724850E+03
LOG PRIOR            0.0
WEIGHTED SUM OF SQUARES OF RESIDUALS      0.2273674E+04
COVARIANCE MATRIX MULTIPLIER      0.9022516E+01

PARAMETERS
0.642627E-01      0.134975E+00      0.394163E+00      0.175583E+00

STANDARD DEVIATIONS OF PARAMETERS
0.981588E-03      0.227530E-02      0.673948E-02      0.474414E-02

COVARIANCE MATRIX OF PARAMETERS
0.963514E-06      0.162543E-05      0.486679E-05      0.354426E-05
0.162543E-05      0.517697E-05      0.123424E-04      0.787072E-05
0.486679E-05      0.123424E-04      0.454206E-04      0.227167E-04
0.354426E-05      0.787072E-05      0.227167E-04      0.225088E-04

EIGENVALUES OF CORRELATION MATRIX
0.323474E+01      0.332206E+00      0.191377E+00      0.241679E+00

PRINCIPAL COMPONENTS
0.507553E+03      0.221785E+03      0.746181E+02      0.104173E+03
-0.442733E+03      0.205428E+03      0.771107E+02      -0.119721E+03
-0.186490E+03      -0.301260E+03      0.100463E+03      0.412050E+02
-0.741260E+03      0.104957E+03      -0.202389E+02      0.132468E+03

EXPECTED VALUES
0.110559E+03      0.864938E+01      -0.581314E+01      -0.181870E+02

STANDARD DEVIATIONS
0.179634E+01      0.576517E+00      0.437467E+00      0.491609E+00

```

10.3.2. Modellvoraussagen für die Messungen mit Sauerstoff

Die folgenden Seiten enthalten nicht den gesamten Ausdruck des Parameterschätzprogramms für die Auswertung der Messungen mit Sauerstoff, sondern nur den Vergleich zwischen Modellvoraussagen und Meßwerten, der vom Hauptprogramm berechnet wird.

Die jeweils erste Zeile einer Dreiergruppe enthält die Nummer des Meßpunkts, die Zeit und die vom Modell berechneten Konzentrationen von Co^{3+} , PhCHO , PhCH_2OAc , PhCOOH , H_2O und den $\text{PhCO}\cdot$ -Radikalen. Die nächste Zeile gibt die relativen Abweichungen in Prozent zwischen Modell und Meßwert, bezogen auf den Meßwert, an.

Die drei ersten Werte der jeweils dritten Zeile sind die $\text{PhCH}_2\cdot$ -Konzentration, die Toluolkonzentration und die Co^{2+} -Konzentration. Die Toluolkonzentration wird aus den Koeffizienten der angepaßten Parabel dritter Ordnung berechnet (siehe Kap. 6.1.2.). Danach werden die Größen H_4 , H_{14} und H_{15} des COMMON-Blocks ausgedruckt. H_4 ist die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit. $\text{H}_{14} = [\text{O}_2]^* - [\text{O}_2]$ ist der Konzentrationsabfall des Sauerstoffs im Film an der Phasengrenze. H_{15} ist das Verhältnis der Gasphasenkonzentration des Sauerstoffs am Ausgang und am Eingang des Reaktors. H_{15} liegt meistens bei 0,94, es werden also etwa 6 % des eingeleiteten Sauerstoffs durch Reaktion verbraucht. Ein Vergleich von H_4 und H_{14} zeigt, daß die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit 75 - 90 % der Sättigungskonzentration beträgt.

AUSWERTUNG DER MESSUNGEN 28 - 30, 32 - 40, WASSERGEHALT GROSSER ALS 0.24 MOL/L
 MODEL 3

LOESUNG DER DIFF-GLN

100.00 PROZENT 02, RUN 28 1	0.76301E-01 -9.	0.23264E-01 6.	0.78859E-03 -12.	0.29747E-01 -18.	0.26286E+00	0.41608E-10
	0.56415E-10	0.77249E+00	0.89899E-01	0.46037E-02	0.36334E-03	0.98375E+00
2	0.13500E+01	0.76012E-01 -12.	0.26699E-01 8.	0.83375E-03 -18.	0.69251E-01 -16.	0.86445E-10
	0.97994E-10	0.70536E+00	0.90188E-01	0.43466E-02	0.64548E-03	0.97168E+00
3	0.20330E+01	0.84134E-01 -6.	0.25348E-01 7.	0.99206E-03 -5.	0.14351E+00	0.14528E-09
	0.15725E-09	0.62852E+00	0.82064E-01	0.40508E-02	0.98648E-03	0.95758E+00
4	0.29830E+01	0.92672E-01 1.	0.20987E-01 5.	0.12535E-02 -12.	0.28235E+00 7.	0.18628E-09
	0.20063E-09	0.51490E+00	0.73528E-01	0.38717E-02	0.12061E-02	0.94941E+00
5	0.37170E+01	0.96613E-01 4.	0.17498E-01 -1.	0.13893E-02 -10.	0.40056E+00 11.	0.19691E-09
	0.21109E-09	0.42509E+00	0.69587E-01	0.38327E-02	0.12591E-02	0.94859E+00
6	0.44500E+01	0.99441E-01 7.	0.14025E-01 -5.	0.14297E-02 -11.	0.51867E+00 17.	0.19107E-09
	0.20378E-09	0.33659E+00	0.66759E-01	0.38642E-02	0.12285E-02	0.95100E+00
100.00 PROZENT 02, RUN 29 7	0.12769E+00 12.	0.35848E-01 1.	0.25856E-02 -27.	0.78562E-01 -27.	0.45863E+00	0.15221E-09
	0.18163E-09	0.10156E+01	0.14931E+00	0.39490E-02	0.10614E-02	0.95216E+00
8	0.13000E+01	0.13252E+00 -11.	0.33718E-01 4.	0.29005E-02 -7.	0.18961E+00 -29.	0.24061E-09
	0.26332E-09	0.84578E+00	0.14448E+00	0.35934E-02	0.14580E-02	0.93552E+00
9	0.19500E+01	0.14083E+00 -4.	0.27501E-01 1.	0.35353E-02 -24.	0.32257E+00 -24.	0.26737E-09
	0.28997E-09	0.67770E+00	0.13617E+00	0.35032E-02	0.15721E-02	0.93180E+00
10	0.25830E+01	0.14702E+00 -3.	0.21889E-01 -7.	0.34653E-02 -0.	0.45434E+00 -18.	0.26398E-09
	0.28570E-09	0.53510L+00	0.12998E+00	0.35237E-02	0.15593E-02	0.73363E+00
11	0.35000E+01	0.15123E+00 2.	0.17777E-01 -11.	0.34986E-02 -4.	0.57712E+00 -14.	0.72419E-09
	0.26532E-09	0.43439E+00	0.12577E+00	0.36023E-02	0.14778E-02	0.93838E+00

100.00 PROZENT 02., RUN 30
12 0.61700E+00

13	0.98300E+00	0.17470E+00 -14.	0.35708E-01 1.	0.48399E-02 -13.	0.15388E+00 -18.	0.66807E+00	0.29819E-09
		0.34026E-09	0.93690E+00	0.17550E+00	0.33578E-02	0.17260E-02	0.92198E+00
		0.17142E+00	0.32569E-01	0.50911E-02	0.23999E+00	0.75564E+00	0.31081E-09
		0.34420E-09	0.82210E+00	0.17550E+00	0.33269E-02	0.17546E-02	0.92153E+00
14	0.12670E+01	0.17227E+00 -18.	0.29547E-01 -1.	0.52517E-02 -7.	0.30674E+00 -22.	0.81959E+00	0.30924E-09
		0.33884E-09	0.73477E+00	0.17550E+00	0.33379E-02	0.17418E-02	0.92274E+00
15	0.16170E+01	0.17528E+00 -14.	0.25763E-01 -3.	0.53923E-02 -12.	0.38743E+00 -21.	0.90167E+00	0.30044E-09
		0.32683E-09	0.63288E+00	0.17550E+00	0.33734E-02	0.17037E-02	0.92520E+00
16	0.19330E+01	0.17885E+00 -14.	0.22543E-01 -6.	0.54570E-02 -8.	0.45797E+00 -18.	0.97419E+00	0.28756E-09
		0.31176E-09	0.54961E+00	0.17550E+00	0.34221E-02	0.16513E-02	0.92818E+00
17	0.23330E+01	0.18360E+00 -17.	0.19009E-01 -9.	0.54480E-02 -3.	0.54306E+00 -18.	0.10625E+01	0.26653E-09
		0.28800E-09	0.46106E+00	0.17550E+00	0.35013E-02	0.15656E-02	0.93273E+00
18	0.26000E+01	0.18654E+00 -10.	0.17122E-01 -10.	0.53861E-02 -10.	0.59681E+00 -15.	0.11187E+01	0.25114E-09
		0.27273E-09	0.41532E+00	0.17550E+00	0.35601E-02	0.15017E-02	0.93599E+00

100.00 PROZENT 02., RUN 32
19 0.68700E+00

20	0.13170E+01	0.10359E+00 -12.	0.27746E-01 4.	0.50037E-01 -2.	0.57164E-01 -13.	0.35907E+00	0.10997E-09
		0.12803E-09	0.74673E+00	0.11801E+00	0.40580E-02	0.77757E-03	0.96394E+00
		0.10660E+00	0.26430E-01	0.48587E-01	0.13995E+00	0.44594E+00	0.17189E-09
		0.18445E-09	0.64035E+00	0.11500E+00	0.37816E-02	0.10850E-02	0.95061E+00
21	0.20830E+01	0.11386E+00 -9.	0.21503E-01 2.	0.46634E-01 -4.	0.25960E+00	0.56360E+00	0.19700E-09
		0.21132E-09	0.51222E+00	0.10774E+00	0.36759E-02	0.12144E-02	0.94594E+00
22	0.32500E+01	0.12176E+00 -3.	0.14397E-01 -3.	0.42891E-01	0.45047E+00	0.75676E+00	0.19902E-09
		0.20944E-09	0.33643E+00	0.99843E-01	0.36880E-02	0.12129E-02	0.94791E+00
23	0.40000E+01	0.12491E+00 -1.	0.10903E-01 -9.	0.40069E-01	0.56586E+00	0.87443E+00	0.18008E-09
		0.18901E-09	0.25249E+00	0.96691E-01	0.37727E-02	0.11212E-02	0.95597E+00

100.00 PROZENT 02, RUN 33

24	0.71700E+00	0.77604E-01 -3.	0.19639E-01 -24.	0.12605E-03 -37.	0.14607E-01 -54.	0.93047E+00	0.29514E-10
25	0.14500E+01	0.45142E-10	0.78478E+00	0.94096E-01	0.46596E-02	0.28008E-03	0.98743E+00
26	0.20830E+01	0.80193E-01	0.25923E-01	0.20274E-03	0.54935E-01	0.98198E+00	0.11481E-09
27	0.34000E+01	0.12854E-09	0.68497E+00	0.91507E-01	0.41746E-02	0.81795E-03	0.96407E+00
		0.95943E-01	0.24015E-01	0.47082E-03	0.15015E+00	0.10920E+01	0.24213E-09
		0.25949E-09	0.59126E+00	0.75737E-01	0.36241E-02	0.14643E-02	0.93688E+00
		0.10471E+00	0.16487E-01	0.95008E-03	0.39753E+00	0.13216E+01	0.22746E-09
		0.24492E-09	0.39977E+00	0.66993E-01	0.36939E-02	0.14049E-02	0.94183E+00

100.00 PROZENT 02, RUN 34

28	0.20000E+00	0.11436E+00	0.20799E-01	0.38525E-03	0.20589E-01	0.32319E+00	0.53692E-10
29	0.61700E+00	0.81721E-10	0.78463E+00	0.10724E+00	0.44863E-02	0.48913E-03	0.97773E+00
30	0.12830E+01	0.10564E+00	0.25660E-01	0.48670E-03	0.50352E-01	0.35454E+00	0.90984E-10
31	0.20000E+01	0.11082E-09	0.73187E+00	0.11596E+00	0.42884E-02	0.69677E-03	0.96865E+00
32	0.26330E+01	0.10782E+00	0.25459E-01	0.76133E-03	0.12687E+00	0.43438E+00	0.15185E-09
33	0.35000E+01	0.16660E-09	0.63537E+00	0.11378E+00	0.39936E-02	0.10240E-02	0.95481E+00
		0.11494E+00	0.21435E-01	0.10890E-02	0.23262E+00	0.54361E+00	0.18046E-09
		0.19539E-09	0.52424E+00	0.10666E+00	0.38712E-02	0.11715E-02	0.94938E+00
		0.12005E+00	0.17710E-01	0.13110E-02	0.33252E+00	0.64679E+00	0.18818E-09
		0.20292E-09	0.42913E+00	0.10155E+00	0.38438E-02	0.12104E-02	0.94869E+00
		0.12508E+00	0.13285E-01	0.14529E-02	0.46783E+00	0.78739E+00	0.17882E-09
		0.19242E-09	0.31889E+00	0.94511E-01	0.38921E-02	0.11634E-02	0.95198E+00

100.00 PROZENT 02, RUN 35
34 0.68300E+00

35 0.13670E+01

36 0.22170E+01

37 0.29170E+01

38 0.36000E+01

100.00 PROZENT 02, RUN 36
39 0.71700E+00

40 0.14500E+01

41 0.20830E+01

42 0.29670E+01

0.77145E-01	0.22257E-01	0.31712E-02	0.22189E-01	0.28069E+00	0.34705E-10
0.49251E-10	0.78688E+00	0.94555E-01	0.45941E-02	0.31046E-03	0.98595E+00
0.74259E-01	0.26790E-01	0.30344E-02	0.57625E-01	0.32134E+00	0.76247E-10
0.87987E-10	0.72616E+00	0.97341E-01	0.43534E-02	0.57573E-03	0.97447E+00
0.87310E-01	0.25694E-01	0.30054E-02	0.14814E+00	0.41904E+00	0.15398E-09
0.16650E-09	0.63659E+00	0.86290E-01	0.39645E-02	0.10230E-02	0.95577E+00
0.94624E-01	0.22365E-01	0.30009E-02	0.25201E+00	0.52745E+00	0.19081E-09
0.20524E-09	0.54796E+00	0.78976E-01	0.38076E-02	0.12142E-02	0.94841E+00
0.99405E-01	0.18482E-01	0.29477E-02	0.36483E+00	0.64448E+00	0.20843E-09
0.22256E-09	0.44583E+00	0.74195E-01	0.37413E-02	0.12989E-02	0.94618E+00

0.82977E-01	0.25902E-01	0.41040E-03	0.45986E-01	0.61892E+00	0.94388E-10
0.11190E-09	0.73899E+00	0.90623E-01	0.42922E-02	0.71291E-03	0.96814E+00
0.93318E-01	0.25744E-01	0.70176E-03	0.15123E+00	0.73654E+00	0.23732E-09
0.25543E-09	0.63886E+00	0.78282E-01	0.36526E-02	0.14491E-02	0.93660E+00
0.10168E+00	0.22135E-01	0.10247E-02	0.27522E+00	0.86906E+00	0.26229E-09
0.28244E-09	0.54502E+00	0.71917E-01	0.35655E-02	0.15638E-02	0.93286E+00
0.10521E+00	0.16992E-01	0.12880E-02	0.44795E+00	0.10532E+01	0.24308E-09
0.26048E-09	0.41116E+00	0.68390E-01	0.36469E-01	0.14786E-02	0.93023E+00

100.00 PROZENT 02, RUN 37

43	0.68300E+00	0.80114E-01 -5. 0.82064E-10	0.24347E-01 -11. 0.74286E+00	0.23995E-03 -62. 0.93484E-01	0.31199E-01 -37. 0.44542E-02	0.11140E+01 -03 0.52993E-03	0.65699E-10 0.97629E+00
44	0.12500E+01	0.89472E-01 7. 0.20448E-09	0.26343E-01 -1. 0.66072E+00	0.36616E-03 -49. 0.84128E-01	0.89774E-01 -31. 0.38466E-02	0.11872E+01 -02 0.12183E-02	0.18890E-09 0.94639E+00
45	0.21000E+01	0.10291E+00 13. 0.27770E-09	0.21653E-01 -5. 0.53282E+00	0.75222E-03 0. 0.70686E-01	0.24519E+00 -1. 0.35857E-02	0.13623E+01 0.15436E-02	0.25695E-09 0.93377E+00
46	0.30330E+01	0.10581E+00 18. 0.23705E-09	0.16345E-01 -10. 0.39548E+00	0.97339E-03 -20. 0.67794E-01	0.41632E+00 -02 0.37379E-02	0.15515E+01 0.13752E-02	0.21989E-09 0.94244E+00

100.00 PROZENT 02, RUN 38

47	0.71700E+00	0.77240E-01 0. 0.54535E-10	0.23551E-01 -16. 0.75806E+00	0.17276E-03 -56. 0.96340E-01	0.26318E-01 -32. 0.45852E-02	0.23425E+01 -03 0.35181E-03	0.40762E-10 0.98419E+00
48	0.15830E+01	0.82642E-01 1. 0.10733E-09	0.25880E-01 -14. 0.65544E+00	0.22580E-03 -66. 0.90938E-01	0.77377E-01 -26. 0.42741E-02	0.24091E+01 -03 0.69958E-03	0.95955E-10 0.96935E+00
49	0.23500E+01	0.92426E-01 -15. 0.14544E-09	0.22672E-01 -15. 0.55646E+00	0.33244E-03 -70. 0.81174E-01	0.15400E+00 -22. 0.40931E-02	0.25034E+01 -03 0.91638E-03	0.13243E-09 0.86076E+00
50	0.30830E+01	0.97034E-01 9. 0.14597E-09	0.18886E-01 -15. 0.45831E+00	0.41359E-03 -62. 0.76564E-01	0.23614E+00 -18. 0.40969E-02	0.26016E+01 -03 0.91929E-03	0.13272E-09 0.96150E+00
51	0.38000E+01	0.98873E-01 14. 0.13004E-09	0.15216E-01 -19. 0.36275E+00	0.43753E-03 -66. 0.74272E-01	0.31245E+00 -15. 0.41722E-02	0.26918E+01 -03 0.83564E-03	0.11873E-09 0.96578E+00

100.00 FROZENT 02, RUN 39
52 0.71700E+00

53 0.13670E+01

54 0.25500E+01

55 0.32500E+01

0.79759E-01
-3,
0.85714E-10
0.91544E-01
-1,
0.24007E-09
0.10467E+00
12,
0.28579E-09
0.10597E+00
14,
0.24417E-09
0.25109E-01
-7,
0.76428E+00
0.27041E-01
-1,
0.67267E+00
0.19769E-01
-8,
0.48273E+00
0.16059E-01
11,
0.38978E+00
0.21492E-02
-43,
0.93831E-01
0.21318E-02
302,
0.82056E-01
0.22595E-02
223,
0.68929E-01
0.21585E-02
43,
0.67630E-01
0.34946E-01
-32,
0.44448E-02
0.11180E+00
0.37133E-02
0.35001E+00
15,
0.35666E-02
0.48220E+00
24,
0.37205E-02
0.81209E+00
0.55391E-03
0.90242E+00
0.13863E-02
0.11615E+01
0.26584E-09
0.15840E-02
0.93311E+00
0.13048E+01
0.22672E-09
0.14106E-02
0.94170E+00

100.00 FROZENT 02, RUN 40
56 0.70000E+00

57 0.13500E+01

58 0.20500E+01

59 0.29170E+01

60 0.33670E+01

0.78032E-01
6,
0.48723E-10
0.77262E-01
1,
0.64475E-10
0.81461E-01
-1,
0.84410E-10
0.87339E-01
-1,
0.10110E-09
0.91266E-01
5,
0.10644E-09
0.23140E-01
-18,
0.76445E+00
0.26021E-01
-18,
0.71535E+00
0.25905E-01
-19,
0.66358E+00
0.23468E-01
-19,
0.58399E+00
0.20035E-01
-20,
0.48178E+00
0.12814E-03
57,
0.95568E-01
0.14577E-03
-78,
0.96338E-01
0.18504E-03
-75,
0.92139E-01
0.24488E-03
-74,
0.86261E-01
0.28667E-03
-20,
0.82334E-01
0.24350E-01
-21,
0.46931E-02
0.51175E-01
-16,
0.45841E-02
0.92091E-01
-17,
0.44672E-02
0.15626E+00
0.43798E-02
0.67331E-03
0.21838E+00
-21,
0.43510E-02
0.29936E+01
0.31696E-03
0.30299E+01
0.43517E-03
0.98109E+00
0.30833E+01
0.73670E-10
0.58857E-03
0.97581E+00
0.31646E+01
0.89833E-10
0.97209E+00
0.32413E+01
0.70995E-03
0.97125E+00

10.4. Einfluß des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation mit Sauerstoff ist vom Wassergehalt der Lösung abhängig. In Abb. 23 in Kap. 6.3.1. ist die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Benzoesäure von der Wasserkonzentration dargestellt. Die Bildungsgeschwindigkeit der Benzoesäure wurde durch graphische Differentiation der Konzentrations-Zeit-Kurven der Messungen 23, 25, 35 - 40 erhalten. Die Differentiation wurde an einem Punkt durchgeführt, bei dem das Reaktionssystem den stationären Zustand erreicht hatte, die Co^{3+} -Konzentration 0,09 mol/l und die Toluolkonzentration 0,54 mol/l betrug. Die Wasserkonzentration an diesem Zeitpunkt wurde aus der Wasserkonzentration zum Zeitpunkt 0 und der gebildeten Menge Benzoesäure gemäß der Brutto-Formel $\text{PhCH}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{PhCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ berechnet. Für einen Wassergehalt kleiner als 0,5 mol/l lag keine Messung mit den oben genannten Konzentrationen von Co^{3+} und PhCH_3 vor. Deshalb wurde ein Mittelwert aus den Benzoesäurebildungsgeschwindigkeiten von 0,05 mol/l h und 0,09 mol/l h der Messungen 23 und 25 gebildet, bei denen die Co^{3+} -Konzentration 0,075 mol/l und 0,108 mol/l betrug.

10.5. Anteile der einzelnen Radikalreaktionen im Reaktionsschema

Die Anteile, in denen die einzelnen Konkurrenzreaktionen zum Verbrauch der $\text{PhCH}_2\cdot$ - und $\text{PhCO}\cdot$ -Radikale beitragen, hängen von den Reaktionsbedingungen ab. Für typische Reaktionsbedingungen bei der Oxidation mit reinem Sauerstoff sollen die Anteile berechnet werden:

$$[\text{Co}^{3+}] = 0,1 \text{ mol/l} \quad , \quad [\text{O}_2] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad .$$

Der Anteil x_2 der freien Radikale, die nicht als Wasserkomplex vorliegen, ist

$$x_2 = \frac{1}{1 + K_{31} [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6-5)$$

$K_{31} = 19,7 \text{ l/mol}$, es ergibt sich

H_2O , mol/l	0,2	0,5	1	2
x_2	0,2	0,09	0,05	0,024

Im folgenden sei $x_2 = 0,1$.

Vergleich der Schritte (11), (32) und (41) beim Verbrauch der PhCH_2 -Radikale:

$$\frac{r_{11}}{r_{41}} = \frac{x_2 [\text{PhCH}_2] [\text{Co}^{3+}] k_{11}}{[\text{PhCH}_2] [\text{O}_2] k_{41}} = x_2 \frac{[\text{Co}^{3+}] k_{11}}{[\text{O}_2] k_{41}}$$

$$= 0,1 \frac{0,1}{4 \cdot 10^{-3}} 1,2 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3}$$

Reaktion (33) ist in r_{41} mit enthalten, da $k_{33} = k_{41}$ ist.

$$\frac{r_{32}}{r_{41}} = \frac{(1-x_2) [\text{PhCH}_2] [\text{Co}^{3+}] k_{32}}{[\text{PhCH}_2] [\text{O}_2] k_{41}} = 0,9 \frac{0,1}{4 \cdot 10^{-3}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-4} = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

Es reagieren also 99,4 % der PhCH_2 -Radikale mit Sauerstoff, 0,3 % reagieren mit Co^{3+} und ebenfalls 0,3 % reagieren als Wasserkomplex mit Co^{3+} .

Vergleich der Schritte (19), (38) und (44) beim Verbrauch der $\text{PhCO}\cdot$ -Radikale:

$$\frac{r_{19}}{r_{44}} = \frac{x_2 [\text{PhCO}\cdot] [\text{Co}^{3+}] k_{19}}{[\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] \cdot k_{44}} = 0,1 \frac{0,1}{4 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,0435 = 0,109$$

Reaktion (39) ist in r_{44} mit enthalten , da $k_{39} = k_{44}$ ist.

$$\frac{r_{38}}{r_{44}} = \frac{(1-x_2) [\text{PhCO}\cdot] k_{38}}{[\text{PhCO}\cdot] [\text{O}_2] k_{44}} = \frac{0,9}{4 \cdot 10^{-3}} 3,23 \cdot 10^{-5} = 0,00808$$

Es reagieren also 89,5 % aller $\text{PhCO}\cdot$ -Radikale mit Sauerstoff, 9,8 % mit Co^{3+} und 0,7 % vollziehen die Kettenabbruchreaktion mit Wasser.

10.6. Test auf Modellschwäche

Um festzustellen, ob das Modell die experimentellen Daten zufriedenstellend approximiert und damit den tatsächlichen Zusammenhang beschreibt, wurde ein F-Test durchgeführt, wie er von Himmelblau [30] beschrieben wurde.

Für die Summe der Abweichungsquadrate zwischen Modellvoraussagen und Meßwerten gilt:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{p_i} (Y_{ij} - \hat{Y}_i)^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{p_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2 + \sum_{i=1}^m p_i \cdot (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2$$

Summe der Abweichungsquadrate zwischen Modellwert und Meßpunkt

Summe der Abweichungen bei Mehrfachmessungen
= Summe der reinen Meßfehler

Summe der Abweichungen zwischen Modellwerten und einer empirischen Regressionslinie = Summe der Abweichungen aufgrund der Modellschwäche

Dabei ist

m = Zahl der Meßpunkte

p = Anzahl der Wiederholungsmessungen von Y pro Meßpunkt

q = Anzahl der Parameter des Modells

Y_{ij} = j -te Messung von Y am Meßpunkt i

$\hat{Y}_i$ = Modellvoraussage für Y am Punkt i

$\bar{Y}$ = Mittelwert für Y aus p Messungen am Punkt i

Im Test werden miteinander verglichen

a) die Varianz s_r^2 der Abweichungen zwischen Modellwert und dem Mittelwert $\bar{Y}$ aufgrund der Modellschwäche

$$s_r^2 = \frac{1}{m - q} \sum_{i=1}^m p_i \cdot (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2$$

und

b) die Varianz s_e^2 der Meßwerte

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{p_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^m p_i - m}$$

Dieser Test setzt voraus, daß Mehrfachmessungen in der Form vorliegen, daß a) von gleichen Anfangsreaktionsbedingungen ausgegangen wurde und b) zu gleichen Zeiten Proben gezogen wurden. Da derartige Mehrfachmessungen nicht vorliegen, mußten s_r^2 und s_e^2 näherungsweise durch andere Schätzgrößen ersetzt werden:

a) s_r^2 wurde durch die Gesamtsumme der Abweichungsquadrate zwischen Modellvoraussagen und Meßwerten ersetzt. Diese Näherung führt dann zu großen Fehlern, wenn die reinen Meßfehler genauso groß oder größer als die Abweichungen aufgrund der Modellschwäche sind. Dies ist aber hier nicht der Fall. Da pro Meßpunkt die Konzentration von $n = 4$ Komponenten gemessen wurde, gilt für die Varianz $s_{r,k}^2$ der Komponente k [18] :

$$s_{r,k}^2 = \frac{1}{m - \frac{q}{n}} \sum_{i=1}^m (Y_{i,k} - \hat{Y}_{i,k})^2$$

$s_{r,k}^2$ wurde der Diagonalen der Kovarianz-Matrix der Residuen entnommen, die vom Parameterschätzprogramm berechnet wurde.

b) Zum Gesamtfehler der Messungen trug in der Hauptsache der Fehler der Analytik bei, dessen Standardabweichung aus je etwa 50 Eichmessungen pro Komponente beim Eichn der Analysengeräte bekannt ist. Da bei den Analysen der relative Fehler innerhalb einer Meßreihe konstant war,

läßt sich eine relative Standardabweichung $s_{rel,k}$ für die Konzentrations-Zeit-Messungen der Komponente k abschätzen, und die Varianz $s_{e,k}^2$ ist dann

$$s_{e,k}^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (Y_{i,k} \cdot s_{rel,k})^2 = \frac{1}{m} s_{rel,k}^2 \sum_{i=1}^m Y_{i,k}^2$$

Da es sich bei den Residuen um die Abweichungen der normierten Modellvoraussagen von den normierten Meßwerten handelt, ist $\sum Y_{i,k}^2$ die Quadratsumme der normierten Meßwerte (Normierung der Meßwerte siehe Anhang 10.2.2.).

Im Test wurden verglichen $\frac{s_{r,k}^2}{s_{e,k}^2}$ und $F(m - \frac{q}{n}, 50)$. Die

Zahl 50 sei hierbei die Zahl der Freiheitsgrade für die Bestimmung von $s_{e,k}^2$ aus den Eichmessungen.

Für die Messungen 1 - 13 ohne Sauerstoff war

$$s_{rel,Co^{3+}} = 2 \% , \quad s_{rel,PhCHO} = 5 \% , \quad s_{rel,PhCH_2OAc} = 5 \% , \\ s_{rel,PhCOOH} = 5 \% \text{ und } m = 64, \quad \frac{q}{n} = 1 .$$

Das Ergebnis des F-Tests ist in Kap. 6.2.2. in Tab. 3 dargestellt.

Für die Messungen mit reinem Sauerstoff war

$$s_{rel,Co^{3+}} = 2 \% , \quad s_{rel,PhCHO} = 5 \% , \quad s_{rel,PhCH_2OAc} = 15 \% , \\ s_{rel,PhCOOH} = 5 \% \text{ und } m = 60, \quad \frac{q}{n} = 2,5 .$$

Das Ergebnis des F-Tests ist in Kap. 6.3.2. in Tab. 5 dargestellt.

10.7. Modelldiskriminierung

Um herauszufinden, welches von zwei oder mehreren Modellen die Meßdaten am besten beschreibt, sind zahlreiche Tests, abhängig von der speziell getesteten Hypothese, vorgeschlagen worden [30]. Diese sehr rechenaufwendigen Tests behandeln den Fall, daß bei jedem der betrachteten Modelle die Summe der Abweichungen aufgrund der Modellschwäche nicht signifikant größer ist als die Summe der reinen Meßfehler (siehe Anhang 10.6.). Da für die vorliegenden Modelle die Abweichungen zwischen Modellvoraussagen und Meßwerten wesentlich größer sind als die Meßfehler, wurden die einzelnen Modelle lediglich einem F-Test unterzogen, bei dem die Varianzen $s_{r,k}^2$ (siehe Anhang 10.6.) der Abweichungen zwischen Modellvoraussagen und Meßwerten verglichen wurden. Die Werte für $s_{r,k}^2$ wurden der Diagonalen der Kovarianz-Matrix der Residuen entnommen, die vom Parameterschätzprogramm berechnet wurde.

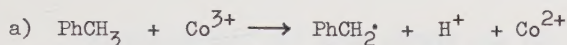
In Tab. 4 in Kap. 6.2.2. sind die Ergebnisse vom Vergleich der Modelle für die Reaktion ohne Sauerstoff, in Tab. 6 in Kap. 6.3.2. für die Reaktion mit Sauerstoff aufgeführt.

10.8. Alternative Reaktionsschemata

Zusätzlich zum vorgeschlagenen Reaktionsschema wurden für eine Anzahl alternativer Reaktionsschemata die kinetischen Konstanten und die Qualität der Anpassung bestimmt. Die alternativen Reaktionsschemata unterscheiden sich von dem in Abb. 12 dargestellten

- a) in den Reaktionen zwischen Co^{3+} -Ionen und den Kohlenwasserstoffen (Schritte (1)-(3), (13)-(15), (34)-(36))
- b) in den Reaktionen der $\text{PhCH}_2\text{O}_2^\bullet$ -Radikale mit Kobaltionen (Schritte (42), (43)).

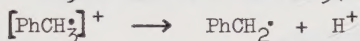
Als alternative Reaktionen zwischen Co^{3+} -Ionen und den Kohlenwasserstoffen sind die zwei folgenden Schrittfolgen getestet worden, hier dargestellt am Beispiel des Toluols:



mit

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = -k[\text{PhCH}_3][\text{Co}^{3+}] + \dots$$

und



mit

$$\frac{d[\text{Co}^{3+}]}{dt} = -k[\text{PhCH}_3] \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} + \dots$$

Ferner wurde untersucht, ob die Reaktionsordnung 0,5 für die einzelnen Kohlenwasserstoffe eine bessere Anpassung als die Reaktionsordnung 1 ergab (Berücksichtigung des Lösungsmittelleffekts, siehe Kap. 7.1.).

In welcher Weise die verschiedenen Schrittfolgen für die einzelnen Kohlenwasserstoffe zu einem Modell kombiniert wurden und wie gut die Beschreibung des Reaktionsverlaufs im Vergleich zum besten Modell erfolgte, ist in Tab. 4 in Kap. 6.2.2. und Tab. 6 in Kap. 6.3.2. dargestellt.

In welcher Weise die Reaktionen zwischen $\text{PhCH}_2\text{O}_2\cdot$ -Radikalen und Kobaltionen im Reaktionsschema variiert wurden und wie gut die Schemata den Reaktionsverlauf beschrieben, ist in Kap. 7.2. erläutert.

Lebenslauf

Am 6.2.1952 wurde ich als erster Sohn des Bauingenieurs Dietrich Czytko und seiner Ehefrau Erika, geborene Schmidt, in Bremen geboren.

Von 1958 bis 1962 besuchte ich die Grundschule an der Brinkmannstraße, von 1962 bis zum Abitur 1970 das Gymnasium an der Parsevalstraße in Bremen.

Von Juli 1970 bis Oktober 1971 leistete ich meinen Wehrdienst beim 1. Minensuchgeschwader in Flensburg ab.

Im November 1971 begann ich mein Chemiestudium an der Ruhr-Universität Bochum. Die Diplom-Hauptprüfung legte ich im September 1976 ab, die Diplomarbeit führte ich am Lehrstuhl für Technische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Prof. Dr. M. Baerns durch und wurde von Dr. G. Bub betreut.

Im Oktober 1976 begann ich am gleichen Lehrstuhl mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation.

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545 / 8791